LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLV - VOLUME XLV - 1915

PARTE PRIMA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLV

PARTE PRIMA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 18 gennaio 1915).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 18 febbraio 1915).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 18 marzo 1915).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 18 aprile 1915).

FASCICOLO V.

(Pubblicato il 18 maggio 1915).

FASCICOLO VI.

(Pubblicato il 18 giugno 1915).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Sulle leghe di zinco e manganese.

Nota di N. PARRAVANO.

Nulla si conosce intorno alle leghe di zinco e manganese, e neppure è noto come si comportano rispetto al manganese il cadmio ed il mercurio che, assieme allo zinco, formano uno di quei gruppi naturali (sottogruppi del sistema periodico) per i quali, secondo Tammann [1], vale il principio che o tutti i membri di essi formano composti con un altro elemento o nessuno. Si conosce invece il comportamento dello zinco rispetto al ferro, al cobalto ed al nichel. Questi metalli costituiscono col manganese un gruppo caratterizzato da notevole somiglianza di comportamento rispetto agli altri, anche maggiore alle volte di quella che si riscontra fra i membri di un gruppo naturale [2], e siccome essi formano composti con lo zinco ($FeZn_7$, $FeZn_3$ [3]; $CoZn_4$ [4]; $NiZn_3$ [5]) poteva aspettarsi che lo stesso facesse il manganese.

Le ricerche qui esposte mostrano appunto che nell'intervallo di concentrazioni studiato (da 0 a circa 30 % Mn e non oltre, a causa della volatilità dello zinco) compaiono nella serie Zn-Mn due composti, che hanno formule identiche a quelli della serie Zn-Fe — $MnZn_7$ e $MnZn_3$ — e identiche caratteristiche di formazione peritettica, in maniera che l'aspetto del diagramma di fusione, nelle linee generali, viene ad essere lo stesso nei due casi.

(1) Metallographie (Voss, Leipzig, 1914), pag. 228.
(2) Zeit. Anorg. Ch., *53*, 450 (1907).
(3) Vegesack, Zeit. Anorg. Ch., *52*, 36 (1907).
(4) Lewkonja, Zeit. Anorg. Ch., *59*, 321 (1908).
(5) Voss, Zeit. Anorg. Ch., *57*, 68 (1908); Tafel, Metall., *4*, 781 (1907).

Non è raro trovare composti con formule identiche fra quelli dei metalli di un gruppo naturale con uno stesso elemento; più frequentemente però le caratteristiche individuali di ciascun metallo prevalgono sull'analogia chimica fra i membri del gruppo, e le formule dei composti differiscono. Nel nostro caso, malgrado la identità delle formole delle due coppie di composti, non è possibile dire fino a che punto si spinga la somiglianza di comportamento fra Zn-Fe e Zn-Mn, perchè, mentre per Zn-Fe Tammann [1], con costose esperienze, ha potuto preparare sotto pressione leghe ricche di ferro, e stabilire la natura dei solidi che compaiono in tutta la serie da 0 a 100 di Fe, le mie esperienze su Zn-Mn si limitano a quella parte del diagramma che si è potuto studiare a pressione ordinaria.

Si è adoperato zinco « pro analisi » di Merck, e manganese « chemisch rein » di de Haën.

Si è preparata dapprima una grande quantità di lega ricca di manganese fondendo i due metalli in un crogiuolo di terra refrattaria, e proteggendo la massa dall'ossidazione con un miscuglio di cloruro di bario e cloruro di calcio.

Le esperienze sono state fatte aggiungendo allo zinco quantità successivamente crescenti di questa lega. Si sono adoperati ogni volta 100 gr. di miscuglio, il quale veniva fuso in provette di vetro infusibile in un forno a resistenza di nichel. Durante la fusione e il raffreddamento passava per la provetta una corrente di idrogeno che difendeva molto bene la lega dall'ossidazione.

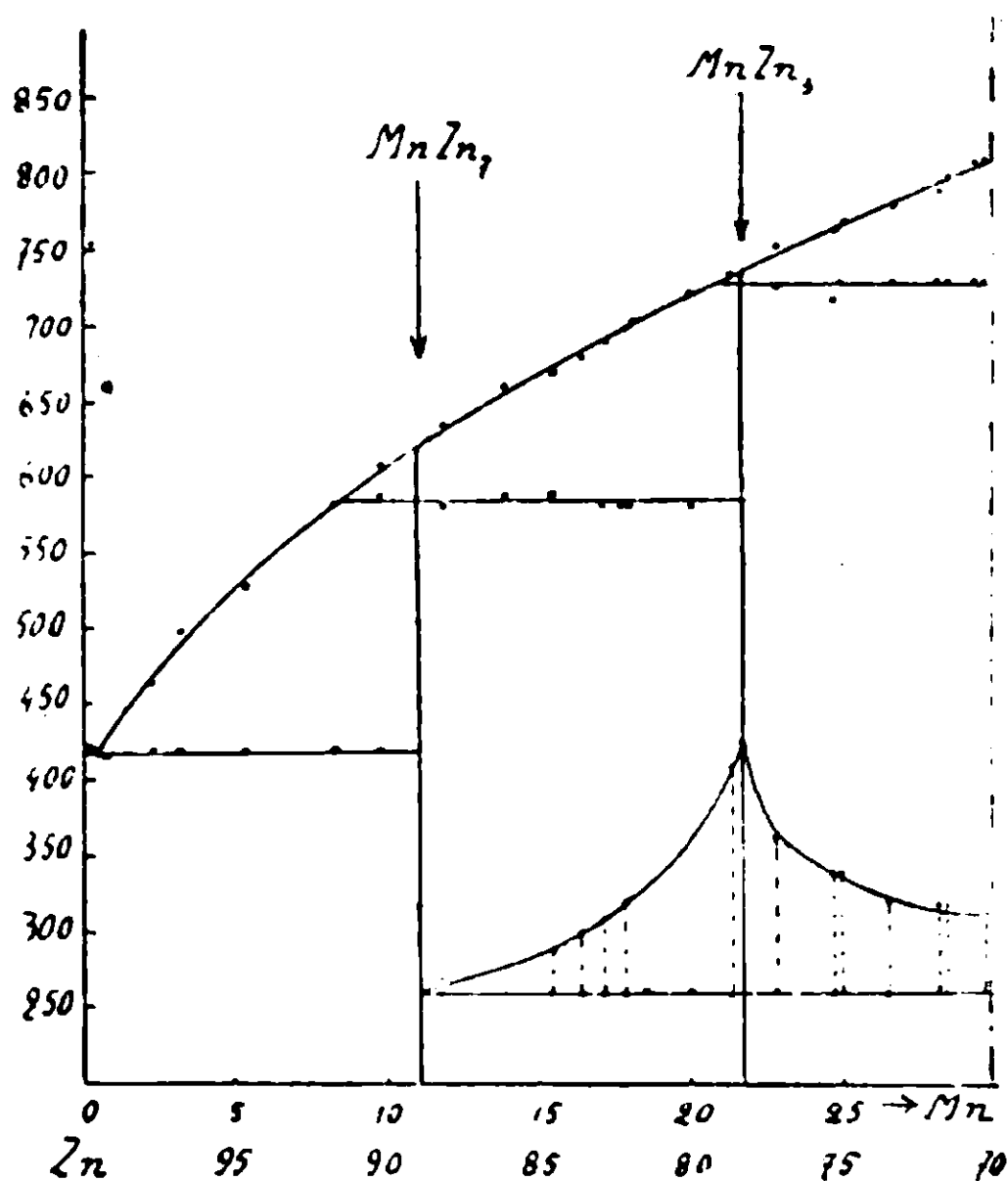
(Con U. Perret).

I risultati delle esperienze sono riuniti nella tabella.

(1) Zeit. Anorg. Ch., *83*, 257 (1913).

Num. d'ord.	Composiz. in percento in peso di Mn	Temp. iniz. di solidificaz.	Temp. del 1° arresto	Temp. del 2° arresto	Temp. del 3° arresto	Temp. di trasform.	Durate di trasform.
	P. fusione Zn = 419°						
1	0,60	—	417°	—	—	—	—
2	2,28	465°	418	—	—	—	—
3	3,29	500	418		—	—	—
4	5.30	530	418	—	—	—	—
5	8,28	585	420	—	—	—	—
6	9,78	610	418	590°	—	—	—
7	11,67	635	—	580	—	260°	10′
8	13,97	660	—	590	—	260	—
9	15,55	670	—	590	—	260	30
10	16.49	680	—	—	—	260	40
11	17,19	690	—	580	—	260	50
12	17,82	700	—	580	—	260	60
13	18,05	705	—	580	—	260	—
14	20,00	720	—	580	—	260	—
15	21,43	730	—	—	—	260	150
16	22.90	755	—	—	725°	260	100
17	24,72	765	—	—	720	260	80
18	24,88	770	—	—	730	260	80
19	26,49	780	—	—	730	260	60
20	28,11	790	—	—	730	260	60
21	28,34	800	—	—	730	260	60
22	29,52	810	—	—	730	260	—
23	29,70	810	—	—	730	260	50

Si è fatto il doppio delle esperienze qui riportate. Delle leghe di cui son riprodotti i dati caratteristici nella tabella sono state determinate non meno di quattro volte per ognuna le curve di raffreddamento. Dopo l'esperienza, tutte le leghe sono state analizzate, dosando in esse per titolazione il manganese col metodo di Volhard.

Con i dati della tabella si è costruito il diagramma riprodotto nella figura.

Sulle curve di raffreddamento compaiono nettamente i gomiti dovuti all'inizio della solidificazione e gli arresti, sia in corrispondenza dell'eutettico Zn + $MnZn_7$, che della trasformazione che allo stato solido subiscono le leghe con una percentuale di Mn dall'11 % in su. I gomiti iniziali sono spesso accompagnati da sopraraffreddamenti, che però si riesce bene ad eliminare agitando.

Invece gli effetti termici dovuti alle reazioni peritettiche sono poco netti; anzi, non si hanno dei veri arresti, ma solo dei rallentamenti i quali si prolungano per un esteso tratto delle curve. Come i gomiti iniziali, anche questi rallentamenti sono spesso accompagnati da soprafusione; non è stato possibile perciò costruire diagrammi di durata di arresto in corrispondenza delle temperature di formazione dei due composti.

La composizione di questi si può però stabilire con esattezza. Quella di $MnZn_7$ è definita dal fatto che una lega al 9,88 % di Mn presenta ancora un leggero arresto alla temperatura eutettica di 417°, mentre la lega con 11,67 % di Mn non presenta più traccia di arresto a questa temperatura. La composizione del composto deve perciò essere compresa fra questi due limiti: la formula $MnZn_7$ gli si adatta quindi bene. Per essa si calcola un contenuto di Mn = 10,72 %, mentre per $MnZn_6$ si avrebbe 12,28 %.

La composizione dell'altro composto dovrebbe risultare dall'annullarsi dell'arresto a 590° e dal massimo di durata dell'effetto termico a 730°. Per le ragioni dianzi indicate, nè l'uno nè l'altro criterio possono qui essere presi per guida: solo il rallentamento a 590° si trova ancora nella lega al 20 % di Mn, e non più in quella a 21,43 %. Si ha però un elemento sicuro per decidere nel fatto che questo nuovo composto subisce una trasformazione accompagnata da un notevole effetto termico. La trasformazione si verifica con notevole regolarità a una temperatura che alle varie concentrazioni si mantiene costante a 260°. Nel maggior numero delle leghe, a questa temperatura, si è avuto un arresto, e solo in qualche caso invece dell'arresto un cambiamento di direzione estendentesi per lungo tratto della curva di raffreddamento. In questi casi, naturalmente, non è stato possibile apprezzare la durata della trasformazione. Il massimo dell'effetto termico a 260° risulta ad ogni modo ben netto per la lega a 21,43 % di Mn; a questa composizione corrisponde bene la formula $MnZn_3$, per la quale si calcola 21,88 % di Mn.

Le leghe sono dure, fragili: dal 5 al 20 % di Mn appaiono traversate da fori in tutta la loro massa. Dal 20 % di Mn in su diventano di nuovo compatte. Si ha cioè lo stesso comportamento osservato da Vegesack nelle lege di Zn-Fe.

La preparazione di superficie levigate per l'osservazione microscopica riesce oltremodo difficile, perchè durante la lavorazione piccoli cristallini se ne distaccano facilmente.

Fino al 10 % di Mn la struttura si mette bene in evidenza attaccando la supercie con un reattivo qualunque, acido cloridrico, nitrico, potassa; lo zinco compare in scuro, e, immersi nella massa scura, spiccano i cristalli molto ben formati di $MnZn_7$. La quantità di questi cresce col contenuto in manganese, finchè nella lega al 9.78 % di Mn essi occupano quasi tutta la superficie.

La fig. 1 della tavola riproduce la struttura della lega Nr. 4 di questo campo.

Tra il 10,72 e il 21,88 % di Mn la differenziazione dei due costituenti è una operazione un po' delicata; si riesce però egualmente a farla bene sia con acido cloridrico che con acido nitrico. $MnZn_7$ si colora in scuro, e $MnZn_3$ resta chiaro. Col crescere del contenuto di Mn, d'accordo col diagramma, la parte scura diminuisce e la chiara

cresce fino a costituire quasi tutto il metallo nella lega con 21,43 % di Mn.

La fig. 2 della tavola riproduce la struttura della lega Nr. 9 di questo campo, e la fig. 3 quella della lega Nr. 15 con 21,43 % di Mn, la quale risulta, come si vede, di Mn Zn_3 quasi puro.

Continuando a crescere la quantità di manganese, secondo il diagramma di fusione le leghe dovrebbero risultare di nuovo di due costituenti, uno $MnZn_3$ e l'altro di composizione sconosciuta. Però, malgrado il più accurato esame microscopico, provando come reattivi di attacco gli acidi cloridrico e nitrico in soluzione acquosa, l'acido nitrico in alcool amilico, la tintura di iodio ed il solfato di rame, non ci è riuscito di mettere i due costituenti in evidenza. Le strutture osservate sono tutte come quella della fig. 4 che si riferisce alla lega Nr. 21 con 28,34 % di Mn.

Queste leghe dovrebbero essere costituite di un elemento strutturale primario e di uno secondario; ma siccome questo si origina da un liquido di composizione poco differente, è logico non aspettarsi le strutture che solitamente s'incontrano nel caso di reazioni peritettiche e trovare invece cristalli ben formati poco dissimili dai primari. Se inoltre si pensa che questi composti si formano con non rilevanti estrinsecazioni di affinità non apparirà strana la difficoltà che s'incontra a differenziarli.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata della R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sugli ioni complessi del nichel e cobalto col cianogeno

Nota di G. ROSSI

É noto che trattando una soluzione di un sale nicheloso o cobaltoso con una soluzione di cianuro di potassio si ha un precipitato che si scioglie in eccesso di cianuro di potassio.

Avviene infatti che, dapprima, si forma cianuro nicheloso o cobaltoso, che poi, in eccesso di cianuro di potassio, formano dei sali complessi, nichelocianuri e cobaltocianuri di potassio.

Mi è parso interessante studiare la formazione di questi ioni

complessi basandomi sullo studio delle variazioni della conducibilità elettrica.

É chiaro intatti, che, operando in soluzioni molto diluite di cloruro nicheloso, ad esempio, e di cianuro di potassio la conducibilità sarà dovuta agli ioni K, Ni, CN, Cl.

Ora avremo che, per formazione di cianuro nicheloso, gli ioni Ni, CN scompariranno quasi totalmente (essendo poco solubile il cianuro nicheloso) e dovremo quindi ottenere una fortissima diminuzione della conducibilità elettrica.

A poco a poco però, per aggiunta di KCN, si formeranno degli ioni complessi $Ni(CN)_n$ ed allora la differenza fra la conducibilità calcolata, supponendo presenti gli ioni K, Ni, CN, Cl, e quella trovata, dovrà essere minore perchè comparirà il nuovo ione complesso $Ni(CN)_n$, che aumenterà la conducibilità del sistema. Questa conducibilità però dovrà essere sempre inferiore a quella calcolata, considerando presenti tutti gli ioni K, Ni, CN, Cl, perchè, in luogo degli ioni Ni, CN, avremo un ione unico di maggior massa e cioè l'ione $Ni(CN)_n$.

In questo modo, paragonando la conducibilità calcolata ammettendo presenti nel sistema gli ioni K, Ni, CN, Cl, e quella trovata, si potrà dedurre quali sono i massimi ioni complessi e cioè il massimo valore di n nell'ione complesso $Ni(CN)_n$.

Analogamente si potrà ragionare per il cobalto.

PARTE SPERIMENTALE

Ho proceduto prendendo una soluzione titolata di un sale di nichel (cloruro nicheloso) e aggiungendo ad essa una soluzione pure titolata di cianuro di potassio e acqua distillata purissima fino ad avere un volume costante.

L'aggiunta della soluzione di cianuro di potassio veniva fatta in modo che, lo stesso, fosse in rapporto molecolare con il cloruro nicheloso.

Ho misurato la conducibilità dei sistemi così ottenuti ed ho calcolato quale dovrebbe essere stata se il cloruro nicheloso e il cianuro di potassio non avessero dato luogo ad alcun fenomeno fra di loro. I risultati sono nella seguente tabella :

TABELLA I. — Conducibilità specifica a 25°

$NiCl_2$ grammi	$NiCl_2$ molec.	KCN grammi	KCN molec.	Volume totale cc.	Conducibilità trovata	Conducibilità calcolata	Differenze
0,0518	1	0,02608	1	100	113,51^{-5}	159,72^{-5}	46,21^{-5}
0,0518	1	0.05216	2	»	134.41^{-5}	222,36^{-5}	87.95^{-5}
0,0518	1	0,07824	3	»	187,70^{-5}	285,00^{-5}	97,30^{-5}
0,0518	1	0,10432	4	»	242,60^{-5}	347.64^{-5}	105,04^{-5}
0.0518	1	0,13040	5	»	305,20^{-5}	410,28^{-5}	105,08^{-5}
0,0518	1	0,15648	6	»	367,60^{-5}	472.92^{-5}	105,32^{-5}

TABELLA I.-bis

$NiCl_2$ molec.	KCN molec.	Conducibilità trovata	Conducibilità che si dovrebbe avere se la conducibilità del KCN si sommasse alla precedente trovata
1	1	113,51^{-5}	—
1	2	134,41^{-5}	176,15^{-5}
1	3	187,70^{-5}	197,05^{-5}
1	4	242,60^{-5}	250,34^{-5}
1	5	305,20^{-5}	305,24^{-5}
1	6	367,60^{-5}	367,84^{-5}

Analogamente si operò per il cobalto adoperando del cloruro cobaltoso. I risultati sono nella seguente tabella.

TABELLA II. — Conducibilità specifica a 25°

$CoCl_2$ grammi	Molecole	KCN grammi	Molecole	Conducibilità trovata	Conducibilità calcolata	Differenze
0.0520	1	0,02608	1	121,96^{-5}	159.18^{-5}	37,22^{-5}
0,0520	1	0,05216	2	129,95^{-5}	221,82^{-5}	91,87^{-5}
0,0520	1	0,07824	3	179,18^{-5}	284,46^{-5}	105,28^{-5}
0,0520	1	0,10432	4	236,65^{-5}	347,10^{-5}	110.45^{-5}
0,0520	1	0,13040	5	293,86^{-5}	409 74^{-5}	115,88^{-5}
0,0520	1	0,15648	6	350,79^{-5}	472,38^{-5}	121,59^{-5}
0,0520	1	0,18256	7	412,81^{-5}	535,02^{-5}	122,21^{-5}

TABELLA II.-bis

$CoCl_2$ molec.	KCN molec.	Conducibilità trovata	Conducibilità che si dovrebbe avere se quella del KCN si aggiungesse complotamente alla preced. trovata.
1	1	$121,96^{-5}$	—
1	2	$129,95^{-5}$	$184,60^{-5}$
1	3	$179,18^{-5}$	$192\ 59^{-5}$
1	4	$236,65^{-5}$	$241,82^{-5}$
1	5	$293,86^{-5}$	$299,29^{-5}$
1	6	$350,79^{-5}$	$356,50^{-5}$
1	7	$412,81^{-5}$	$413,43^{-5}$

Deduzioni. — Prendiamo, in primo luogo, in considerazione i dati contenuti nelle tabelle riferentesi al cloruro nicheloso.

Se noi osserviamo la tabella I-bis noi vedremo che, per le prime addizioni di cianuro di potassio, otteniamo delle grandi irregolarità, che vanno sempre più diminuendo. Queste dipendono dal fatto che, dapprima, si forma del cianuro nicheloso, quasi insolubile, a spese degli ioni Ni , CN , che vengono così eliminati dal sistema.

Per ulteriore aggiunta di cianuro di potassio, il cianuro nicheloso passa in soluzione allo stato di ione complesso $Ni(CN)_n$ ed allora abbiamo una differenza minore dovuta al fatto della presenza nel sistema di ioni $Ni[CN]_n$ differenza, che avrà sempre un dato valore positivo, perchè, nel sistema, in luogo di avere presenti gli ioni Ni,CN,K,Cl, abbiamo che i due ioni Ni , CN , si uniscono per dare l'ione complesso. Quando il valore *n* del ione complesso $Ni(CN)_n$ avrà raggiunto il massimo valore possibile allora, per una nuova aggiunta di cianuro di potassio, avremo che il nuovo sistema avrà una conducibilità uguale a quella del primo sistema più quella del cianuro di potassio aggiunto.

Dalla tavola I-bis si può vedere che il massimo valore di *n* è per il sistema $NiCl_2$ 4KCN.

Infatti aggiungendo a questo una molecola di KCN abbiamo che la conducibilità di questo si somma perfettamente a quella del sistema.

Per il nichel, dunque, il massimo ione complesso possibile è il seguente $Ni(CN)_4$.

Analogamente per il cobalto si vede che il massimo valore di n l'abbiamo quando si aggiungano ad una molecola di cloruro cobaltoso, sei molecole di cianuro di potassio.

Infatti, aggiungendo al sistema $CoCl_2$ (una molecola) KCN (sei molecole), una molecola di KCN, la conducibilità di quest'ultimo si somma completamente.

Il massimo valore di n sarà dunque 6 e di conseguenza il massimo ione complesso sarà $Co(CN)_6$.

Concludendo, dalle esperienze fatte ho potuto dimostrare che gli ioni complessi massimi fra nichel e cianogeno, cobalto e cianogeno sono:

$$Ni(CN)_4 \qquad Co(CN)_6$$

e i sali relativi sono dunque:

$$K_2Ni[CH]_4 \qquad K_4Co(CN)_6$$

Bologna — Laboratorio di chimica farmaceutica della R. Università.

I coefficienti di temperaturadelle trasformazioni fototropiche

Nota di M. PADOA e G. TABELLINI

(Giunta l'8 agosto 1914).

Una delle costanti che meglio caratterizzano le reazioni chimiche è il coefficiente di temperatura della velocità di reazione, cioè l'incremento che in questa si osserva aumentando la temperatura di dieci gradi, a parità delle altre condizioni. Tale incremento è in generale notevole, talchè si osserva che un simile spostamento di temperatura raddoppia o triplica la velocità di reazione in tutti quei casi in cui il fenomeno avviene nell'oscurità. Per contro le reazioni fotochimiche si distinguono dalle altre per la poca sensibilità agli aumenti di temperatura, come si può rilevare dai seguenti esempi [1]:

[1] Benrath. Lehrbuch der Photochemie, 1912.

Reazioni	Autori	Coefficiente di temperatura
$2O_3 \rightarrow 3O_2$	Weigert . . .	1,17
Ac. ossalico + $FeCl_3$	Lemoine . , .	1,02
Stirolo → Metastirolo	» . . .	1,34
Ac. ossalico + $HgCl_2$	Eder, Valenta . .	1,19
Antracene → diantracene	Luther e Weigert .	1,21
Benzolo + Cl_2	Slator . . .	1,05
$H_2 + Cl_2$	Bevan . . .	1,21
2HI + O	Plotnikow. . .	1,39
Chinina + CrO_3	Goldberg . . .	1,04
$So_2 + O \rightarrow SO_3$	Coehn e Becker .	1,20
Gelatina BrAg	Lumière . . .	1,03
	Schellen . . .	1,00
	Media .	1,14

Abbiamo pensato che la determinazione, anche approssimativa, dei coefficienti di temperatura nelle trasformazioni fototropiche, avrebbe potuto dare qualche utile indicazione sulla vera natura del fenomeno pel quale è ancora da vedere se si tratti di una trasformazione chimica o d'una modificazione fisica.

Ammettendo a priori che di un corpo fototropo esistano due sole modificazioni A e B [1] di cui la prima viene trasformata dalla luce di breve lunghezza d'onda nella seconda, e la seconda ritorna a dare la prima per azione di raggi di grande lunghezza d'onda, oppure spontaneamente se conservata all'oscuro e sotto l'azione del calore, si poteva pensare di misurare la velocità delle due trasformazioni. Senonchè per conoscerla occorrerebbe sapere in quali rapporti si trovano A e B in una data condizione d'illuminazione e di temperatura, cosa che non è possibile, per ora almeno. Piuttosto è possibile determinare il rapporto di due velocità solo che si ammetta che ad ogni colorazione assunta dal corpo fototropo corrisponda un rapporto fisso, per quanto ignoto, delle due forme; infatti se dx è la quantità trasformata nel tempo dt in una reazione A = B avremo che la velocità di reazione è

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x).$$

Se mettiamo la sostanza fototropa in una condizione di temperatura diversa, per la trasformazione dx occorrerà questa volta un

[1] Stobbe, Liebigs Ann., 359.

tempo di dt_1, e allora la velocità sarà

$$\frac{dx}{dt_1} = k_1(a-x),$$

e facendo il rapporto membro a membro avremo il rapporto delle due velocità

$$\frac{dt}{dt_1} = \frac{k}{k_1}.$$

Prima di dare i risultati di queste determinazioni facciamo rilevare che anche osservazioni grossolane dimostrano che la velocità di scoloramento di una sostanza fototropa diminuisce man mano che la sostanza si scolora, ciò che indica che le trasformazioni fototropiche seguono la legge di massa, e sono reazioni omogenee; questo equivale a dire che le due forme A e B si trovano allo stato di soluzioni solide, come del resto altre esperienze avevano fatto pensare (1).

Per determinare i coefficenti termici occorreva osservare, non già tutto il tempo impiegato per il coloramento totale o lo scoloramento totale. ma il tempo occorrente alla sostanza fototropa per passare da un certo grado di colorazione, ad uno vicino. Era dunque necessario fissare due tinte campione, che noi abbiamo ottenuto per l'o-tolilosazone del piperile, il primo dei corpi fototropi da noi scelti per queste esperienze, spalmando .su carta delle miscele di eritrosina e di giallo di acridina. Una delle tinte rappresentava la colorazione massima raggiungibile alla luce, e l'altra una colorazione d'intensità un po' minore.

L'o-tolilosazone del piperile è sensibilissimo alla luce; da un colore giallo-chiaro passa ad un rosso mattone intenso, e all'oscuro retrocede rapidamente. Abbiamo voluto vedere subito l'influenza di un abbassamento di temperatura. In una miscela di acido carbonico ed a — 90° l'osazone preventivamente colorato al sole conserva il suo colore per lungo tempo, si da rendere malagevoli delle misure.

Abbiamo perciò osservati i tempi di passaggio fra le due tinte, a temperature più elevate, facendo uso come bagni refrigeranti di acqua e ghiaccio, ghiaccio e sale, ghiaccio e cloruro di calcio; le striscie di carta colle tinte campione erano chiuse in tubetti di vetro immersi nel bagno; la sostanza fototropa, pure in un tubetto accosto agli altri. Per evitare errori dovuti a riscaldamento, la luce

(1) M. Padoa, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1909, I, 694.

veniva fatta cadere sulla sostanza attraverso le miscele refrigeranti, ma tenendo i tubetti aderenti alle pareti per evitare assorbimenti di luce. Giunta la colorazione al massimo, si portava il tutto in un ambiente debolmente illuminato per osservare i tempi di scoloramento.

Ecco i risultati:

Temperature	Tempi
10°	1',30"-2'-2'
0°	4' -4'-4',30"
—10°	8' -8'-9'

Il coefficente di temperatura risulta così all'incirca uguale a 2. Estrapolando si avrebbe che a — 100° la retrocessione dovrebbe durare circa 70 ore pel solo intervallo tra le due colorazioni da noi scelte, ciò che è confermato dalle esperienze già citate.

Per osservare i tempi di coloramento abbiamo seguito lo stesso sistema; per avere dati paragonabili occorreva naturalmente la stessa luce, quindi, illuminando la sostanza al sole, avevamo cura di esaurire ogni serie di esperienze in un breve intervallo di tempo. Abbiamo eseguito le seguenti misure tenendo conto del tempo totale occorrente a colorare fino al massimo la sostanza:

Temperature	Tempi
10°	40"-40"-40"-36"
0°	26"-20"-26"
—10°	28"-26"-30"
—20°	30"-28"-32"

Il tempo d'illuminazione dapprima diminuisce, essendo a 10° ancora sensibile l'azione del calore, poi accenna ad aumentare, ma di pochissimo. Cosicchè il coefficiente termico sarebbe poco superiore all'unità.

Abbiamo pensato poi che si poteva raggiungere maggiore esattezza partendo dalla sostanza scolorata e colorandola soltanto fino a un dato punto, fissato da una tinta campione.

Illuminando contemporaneamente due tubetti, uno a 0° e l'altro a — 10° non si potevano apprezzare differenze nella velocità di coloramento: ma conservando un tubetto a — 10° e portando l'altro a — 90° si notava una certa diversità, come dimostrano le cifre seguenti [1]:

[1] Si noti che i primi due tempi sono minori degli altri perchè in quel momento la luce era più intensa.

Temperature	Tempi
-10^0	30″-42″-42″-43″
-90^0	45″-77″-62″-73″

facendo la media si vede che la velocità di coloramento a -10^0 è circa 1,6 volte maggiore che a -90^0. Se x è il coefficiente termico sarà allora, poichè l'intervallo è di 80^0,

$$x^8 = 1{,}6 \text{ e } x = 1{,}06.$$

Abbiamo cercato una conferma di questi fatti col fare le medesime osservazioni sopra un'altra sostanza, e questa volta abbiamo scelto una di quelle che impiegano maggior tempo a trasformarsi, sia in un senso che nell'altro. La sostanza era il fenilidrazone della benzaldeide. Questo composto si colora anche in rosso mattone, ma v'impiega un tempo assai più lungo e cosi pure a scolorarsi, a temperatura ordinaria, impiega dei giorni interi. Per comodità abbiamo preparato vari tubetti colla stessa sostanza e due tinte campione ottenute con l'orange G della B. A. und Soda Fabrik e l'eritrosina. Lo scoloramento si osservò a temperature molto più elevate che nel caso precedente:

Temperature	Tempi
110^0	36″
100^0	62″
90^0	105″
80^0	180″

Qui il coefficiente termico è pure ben costante e un po' inferiore a quello di scoloramento del caso precedente: esso raggiunge in media il valore di 1,7.

Facendo dei confronti con una tinta campione piuttosto chiara, abbiamo determinato i seguenti tempi di coloramento:

Temperature	Tempi
10^0	7′
10^0	7′,30″
0^0	7′
-10^0	7′

Paragonando due tubetti illuminati contemporaneamente a 10^0 ed a 0^0 otteniamo i tempi: 6′, 10″ e 6′, 15″. Come si vede, a queste temperature in cui lo scoloramento non è che lentissimo, non si osserva alcuna variazione nella velocità di coloramento, almeno per un intervallo di 20^0. Illuminando due tubetti, uno a temperatura ambiente

e l'altro a — 90° si osserva invece che il secondo si colora più lentamente, come accadeva per l'osazone.

Queste esperienze andranno ripetute e precisate meglio; tuttavia si vede fin d'ora che il coefficiente termico del processo di scoloramento assume valori paragonabili a quelli delle reazioni che avvengono all'oscuro, e che nel fenomeno della colorazione la temperatura influisce di pochissimo, come accade in tutti gli altri processi fotochimici. Ciò dimostrerebbe dunque che le trasformazioni fototropiche hanno i caratteri di vere reazioni chimiche.

Bologna — Istituto di Chimica generale.

Velocità di reazione nelle trasformazioni fototropiche

Nota di M. PADOA e TERESA MINGANTI.

(Giunta l'8 agosto 1914).

I risultati conseguiti da uno di noi con G. Tabellini ([1]) nella determinazione dei coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche, facevano sperare che si potesse arrivare alla misura di qualche velocità di reazione; senonchè sembrava difficile di introdurre la valutazione di quantità e di rapporto fra la sostanza iniziale e quella trasformata dalla luce. Fortunatamente, Senier, Shepheard e Clarke ([2]) hanno potuto recentemente preparare *per via umida* entrambe le modificazioni di una sostanza fototropa, la saliciliden-β-naftilamina, per cui pensammo di preparare delle miscele in rapporti determinati delle due forme gialla e rossa di questa sostanza; le tinte risultanti venivano riprodotte su carta nel modo più fedele possibile. Sottoponendo la forma gialla all'azione della luce, il colore tendeva al rosso, passando per le varie gradazioni fissate con le tinte campioni, cosicchè, tenendo conto dei tempi occorrenti ad assumere le dette colorazioni, potemmo calcolare la costante dell'equazione che esprime la velocità di coloramento. Analogamente si procedette per la reazione inversa.

Prima di esporre i dati delle nostre esperienze, faremo notare

([1]) Gazz. chim. ital., 1915, I,
([2]) Journal of the Chemical Society. Transactions (1912), II, 1950.

che ci siamo posta fin da principio l'obbiezione riguardante l'identità delle forme rosse ottenute alla luce e per via umida; ma oltre alla uguaglianza perfetta della colorazione, l'identità dei coefficienti di temperatura per le velocità di scoloramento (in entrambi i casi, il loro valore è 2) ci persuase della giustezza di quanto asseriscono gli autori su citati.

La saliciliden-β-naftilamina si può ottenere nella forma rossa all'atto della combinazione fra l'aldeide salicilica e la naftilamina; ricristallizzandola, tende a trasformarsi nella modificazione gialla, più o meno facilmente a seconda del solvente, della concentrazione e della temperatura.

Preparammo le miscele seguenti: $^3/_4$ giallo + $^1/_4$ rosso; $^1/_2$ giallo + $^1/_2$ rosso; $^1/_4$ giallo + $^3/_4$ rosso; facendo uso dell'orange G della Badische Anilin und Soda Fabrik, e dell'eritrosina, riproducemmo su carta le tre tinte.

Nelle tabelle seguenti riproduciamo i risultati ottenuti nelle esperienze di coloramento fatte alla luce diretta del sole.

	Grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	$^1/_4$ rosso	8′	0,01560
	$^1/_2$ »	19	0,01584
	$^3/_4$ »	35	0,01720
II	$^1/_4$ »	8	0,01560
	$^1/_2$ »	19	0,01584
	$^3/_4$ »	37	0,01627
III	$^1/_4$ »	9	0,01397
	$^1/_2$ »	21	0,01433
	$^3/_4$ »	42	0,01433
IV	$^1/_4$ »	4,30″	0,02774
	$^1/_2$ »	11,0	0,02737
	$^3/_4$ »	20,30	0,02936
V	$^1/_4$ »	6,30	0,01920
	$^1/_2$ »	17,0	0,01771
	$^3/_4$ »	29,30	0,02040

Il valore di K conserva, come si vede, una soddisfacente costanza, in ogni serie di esperienze, ed è calcolato *ammettendo che la reazione di coloramento sia monomolecolare*. Variando poi l'intensità della luce da una serie di esperienze all'altra, deve anche variare il

valore di K, il quale è in realtà il prodotto della vera costante della reazione k, per il valore J della intensità luminosa. L'equazione seguita nel coloramento è dunque la

$$\frac{dx}{dt} = kJ\,(1 - x),$$

ed i valori di $kJ = K$ si mantengono bene costanti calcolandoli mediante i tempi trovati coll'espressione integrata

$$kJ = K = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1 - x}.$$

Facciamo ancora notare che i su riportati valori numerici di K sono quelli calcolati coi logaritmi in base 10, anzichè coi logaritmi naturali; questo, evidentemente, non influisce sull'apprezzamento della costanza.

In ciascuna serie d'esperienze la temperatura veniva mantenuta costante mediante un bagno d'acqua o di ghiaccio, contenuto in un bicchiere di vetro; il tubetto che conteneva la sostanza sensibile era immerso nel bagno, aderente alla parete del bicchiere e illuminato attraverso la parete stessa. Le prime tre serie d'esperienze furono fatte a 0°; la serie IV a 10° e la quinta a 0°; queste due esperienze eseguite contemporaneamente, allo scopo di porle in condizioni identiche per ciò che risguarda l'intensità della luce, servirono a rilevare l'incremento della velocità di coloramento coll'aumentare della temperatura. Il valore medio del rapporto delle costanti nelle due serie è $K_t = 1{,}47$.

E' questo un coefficiente di temperatura molto più elevato di quelli osservati su sostanze fototrope in esperienze precedenti (vedi Padoa e Tabellini, loc. cit.). ed è anche uno dei più elevati per reazioni fotochimiche in genere. Come riprova, valgano le seguenti ulteriori esperienze:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
VI	1/4 rosso	14',30"	0,00854
	1/2 »	35.0	0,00860
VII	1/4 »	10,30	0.0118
	1/2 »	25,0	0,0120

Da queste cifre si calcola come valore medio K = 1,39.

Ciò posto, passammo alle esperienze di scoloramento, le quali ci hanno dato un risultato imprevisto e interessante.

Ne riportiamo le seguenti tre serie:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	1/4 giallo	1',00"	0,3333
t = 100°	1/2 »	3,12	0,3125
	3/4 »	9,30	0,3157
II	1/4 »	0,30	0,6666
t = 110°	1/2 »	1,25	0,7092
	3/4 »	4,20	0,6926
III	1/4 »	2,00	1,666
t = 90°	1/2 »	6,30	1,538
	3/4 »	19,00	1,580
IV	1/4 »	2,10	1,555
t = 90°	1/2 »	6,40	1,501
	3/4 »	20,10	1,488

Facendo i rapporti dei tempi di scoloramento per intervalli di 10°, per valore medio del coefficiente di temperatura si ottiene $K_t = 2,0$, valore che è vicino a quelli di tante altre reazioni non fotochimiche.

I valori di K tentammo dapprima di calcolarli con l'equazione precedente, relativa a reazioni monomolecolari: ma in questo modo la costanza non si mantiene affatto [1]; al contrario, essa diviene assai soddisfacente ammettendo che la reazione di scoloramento sia bimolecolare, secondo la

$$\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^2,$$

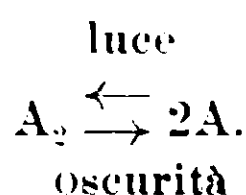
da cui

$$K = \frac{x}{t(1 - x)}.$$

Ne viene di conseguenza che l'equilibrio fra le due forme della sostanza fototropa presa in esame sarebbe rappresentato dalla

$$K_1 x^2 = K_1 I (1 - x).$$

Per tal ragione si potrebbe forse ammettere che le molecole *solide* della forma stabile, allo scuro, fossero dimere della forma stabile alla luce. In tal caso il processo seguirebbe secondo lo schema

$$A_2 \underset{\text{oscurità}}{\overset{\text{luce}}{\rightleftarrows}} 2A.$$

(1) Così per la serie I, in una reazione monomolecolare, si troverebbero per k i tre valori: 0,12385 0,09406 0,06336.

Perchè ciò fosse, occorrerebbe che tale polimeria fosse legata allo stato solido, poichè, diversamente, dovremmo trovare in soluzione molecole doppie, ciò che è contraddetto dalle esperienze crioscopiche finora eseguite. Le molecole semplici *sciolte* dovrebbere poi esser diverse, per isomeria, da quelle semplici allo stato solido, stabili alla luce: ciò, del resto, sarebbe confermato dall'impossibilità di ottenere due soluzioni di colore diverso, dalle due forme solide. Finalmente, come si è già notato (vedi Padoa e Tabellini, loc. cit.), l'applicazione della legge d'azione di massa a questi fenomeni presuppone la formazione di soluzioni solide in tutti i rapporti fra le due forme, cosa che sembra confermata dalla omogeneità dei cristalli nei varî stadii di coloramento; ammettendo però la polimeria, rimarrebbe da spiegare come tali soluzioni solide possano formarsi, pure mancando le analogie di costituzione, in generale necessarie.

Sopra tali questioni speriamo che ulteriori ricerche chiariscano ogni dubbio.

Dato il risultato ottenuto per la saliciliden-β-naftilamina, è facile comprendere come aumentasse l'interesse dell'esame d'altri corpi fototropi; così abbiamo fatto analoghe esperienze, per ora col solo fenilidrazone della benzaldeide. Siccome questa sostanza, una volta colorata alla luce, retrocede lentamente se portata al buio, abbiamo potuto preparare delle miscele campioni di fenilidrazone bianco, e di quello, colorato al sole fino al massimo limite, che si ammise come trasformato per intero, almeno alla superficie.

Le seguenti esperienze di coloramento conducono a valori di K costanti, ammettendo che la reazione sia monomolecolare, come nel caso precedente.

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
	$^1/_4$ rosso	3',00"	0,04128
1	$^1/_2$ »	7,30	0,04013
	$^3/_4$ »	13,30	0,04450

Tali osservazioni, compiute in pari tempo, e con identico risultato, a 2° e a 12°, dimostrano, come già si era trovato in precedenza, che una differenza di temperatura di 10° non produce accelerazione apprezzabile nella velocità di coloramento. Per determinare anche il coefficiente di temperatura, osservammo in pari tempo la velocità di coloramento in due tubi di Dewar, mantenuti l'uno con ghiaccio, a 0°, e l'altro, con anidride carbonica solida e acetone, a — 80°.

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
II	$^1/_4$ rosso	3',00"	0,04128
t = 0°	$^1/_2$ »	7,30	0,04013
	$^3/_4$ »	13,30	0,04460
III	$^1/_4$ »	5,00	0,02477
t = — 80°	$^1/_2$ »	12,30	0,02408
	$^3/_4$ »	23,00	0,02618

Il coefficiente di temperatura, K_t, ha dunque un valore che oscilla fra la radice ottava di $^5/_3$ e quella di $^{23}/_{13,5}$. essendo che con un intervallo di temperatura di 80° la velocità di coloramento diviene da 1,666 a 1,703 volte maggiore. A conti fatti, risulta per K_t un valore compreso tra 1,065 e 1,068, quasi identico a quello trovato pel coloramento dell'o-tolilosazone del piperile.

In quanto alle esperienze di scoloramento, queste diedero un risultato pure analogo a quelle del caso precedente:

	grado di trasformazione	tempo in minuti	K
I	$^1/_4$ giallo	6',00"	0,0555
t = 60°	$^1/_2$ »	18,00	0,0555
	$^3/_4$ »	54,00	0.0555
II	$^1/_4$ »	3,30	0,9524
t = 70°	$^1/_2$ »	10,30	0,9524
	$^3/_4$ »	31,30	0,9524

Le costanti K sono tenute in base alla equazione d'una reazione bimolecolare; il coefficiente di temperatura che si calcola da queste ultime esperienze è K_t = 1,7, in perfetto accordo con quello trovato in precedenza da Padoa e Tabellini.

Ci proponiamo di proseguire queste misure, estendendole possibilmente a sostanze fototrope di costituzione diversa da quelle finora esaminate.

Bologna — Istituto di Chimica Generale.

I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche

Nota di M. PADOA e B. FORESTI

(Giunta l'8 agosto 1914)

Nello studio della velocità di reazioni fotochimiche è stato verificato che l'espressione

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

valida per reazioni monomolecolari che avvengono nell'oscurità, dev'essere modificata nella

$$\frac{dx}{dt} = kI(a - x),$$

in cui I è l'intensità luminosa.

Nel caso in cui si possa realizzare un equilibrio omogeneo fra una reazione fotochimica ed una reazione inversa che avvenga nell'oscurità, potremo scrivere l'equazione

$$k_1 I(a - x) = k_2 x$$

quando ambedue le reazioni siano unimolecolari.

Passando in modo speciale a considerare le trasformazioni fototropiche, uno di noi con T. Minganti (¹) ha potuto verificare che, per lo meno in qualche caso, la velocità di coloramento corrisponde ad una reazione monomolecolare, che segue l'equazione

$$\frac{dx}{dt} = k_1 I(1 - x)$$

e quella di scoloramento segue la

$$\frac{dx}{dt} = k_2(1 - x)^2$$

caratteristica d'una reazione bimolecolare, per cui l'equilibrio in questo caso è rappresentato dalla

$$k_1 I(1 - x) = k_2 x^2.$$

Si è anche osservato che la prima reazione è caratterizzata da coefficienti di temperatura di poco superiori all'unità, come tutte le altre reazioni fotochimiche, e che la seconda presenta coefficienti di temperatura più elevati; chiamando con δ e Δ gli incrementi subiti

(¹) Gazzetta Chimica Italiana 1915, I.

da k_1 e k_2 con un'elevazione di temperatura di 10°, avremo un secondo stato di equilibrio caratterizzato dalla

$$(k_1 + \delta)\, I_1\, (1 - x) = (k_2 + \Delta)\, x^2,$$

in cui la quantità relativa delle due forme è mantenuta invariata: perchè ciò avvenga, notoriamente occorre accrescere l'intensità luminosa ([1]) e portarla ad un valore $I_1 > I$. Ora, dividendo membro a membro le due equazioni precedenti, avremo

$$\frac{k_1}{k_1 + \delta}\,\frac{I}{I_1} = \frac{k_2}{k_2 + \Delta} \quad \text{da cui} \quad \frac{I_1}{I} = \frac{k_2 + \Delta}{k_2}\,\frac{k_1}{k_1 + \delta}$$

la quale significa che il rapporto delle intensità di luce occorrenti per mantenere in una sostanza fototropa la stessa colorazione a due temperature differenti di 10°, è uguale al rapporto fra il coefficiente di temperatura della reazione di coloramento e quello della reazione inversa.

Abbiamo creduto interessante verificare sperimentalmente questa proposizione, per dare una ulteriore conferma della validità delle leggi dell'azione di massa e dell'azione fotochimica nelle trasformazioni fototropiche.

Naturalmente, per una tale verifica non occorreva conoscere le quantità relative delle due modificazioni: bastava fissare una tinta campione, la quale rappresentava un certo stato d'equilibrio, che si cercava di raggiungere variando a piacere la temperatura e opportunamente l'intensità di luce. Il controllo e la variazione della temperatura si ottennero introducendo la sostanza fototropa in una piccola stufa ad aria calda; detta sostanza veniva distesa, stemperandola con alcool, su una piastrina piana, e per mantenere piana ed unita la superficie sensibile, la si ricopriva con una lastrina di vetro sottile; l'alcool a poco a poco evaporava e la lastrina di vetro rimaneva aderente allo strato. La piastrina era portata da un'asta fissata con un tappo ad un'apertura della stufa; di fronte alla posizione occupata dalla piastrina era praticata nella stufa un'altra apertura, chiusa con una lastra di vetro destinata sia ad impedire una comunicazione con l'aria esterna, sia a trattenere la maggior parte dei raggi calorifici del sole, che era adoperato come mezzo illuminante. La lampada a vapore di mercurio si mostrò infatti insufficiente per stabilire con bastante prontezza gli stati di equilibrio, e d'altra parte

([1]) H. Stobbe, Liebigs Annalen, **359**, 17-18.

il suo impiego, per varie ragioni, poteva condurre nelle nostre condizioni d'esperienza ad errori più grandi.

La luce del sole veniva proiettata nell'interno della stufa per riflessione, con uno specchio piano; si aveva cura che i raggi solari cadessero sulla superficie sensibile in fascio normale ad un piano fissato.

L'intensità della luce si poteva far variare agevolmente ed in misura nota inclinando in vario modo la lastra sensibile rispetto a quel piano, e misurando l'angolo d'inclinazione per mezzo di un indice fissato all'asta che sosteneva la lastra, indice che scorreva sopra una graduazione esterna alla stufa. Il coseno di quest'angolo rappresenta il valore dell'intensità della luce, se si prende per unità l'intensità con luce normale al piano fissato. Tutto ciò vale, ben inteso, considerando come costante la intensità delia luce solare nell'intervallo di tempo che dura l'esperienza, ciò che si può fare senza grave errore.

Noi abbiamo adoperato due sostanze in queste esperienze: la saliciliden-β-naftilamina e il fenilidrazone della benzaldeide, delle quali conoscevamo, per le precedenti esperienze, i coefficienti di temperatura relativi alla fototropia.

Per la prima, si ha un coefficiente di scoloramento uguale a 2 ed uno di coloramento uguale a 1,4 circa e si doveva dunque trovare.

$$\frac{I_1}{I} = \frac{2}{1,4} = 1,42$$

Nello specchietto seguente sono riuniti i risultati ottenuti:

	Temperatnre	Angoli	$\frac{I_1}{I}$	Valore medio
I	80°	20°	$\frac{\cos 60^0}{\cos 70^0} = 1,46$	
	90°	30°		
	100°	45°	$\frac{\cos 45^0}{\cos 60^0} = 1,41$	$\frac{\cos 25^0}{\cos 70^0} = \overline{1,38}^3$
	110°	65°	$\frac{\cos 25^0}{\cos 45^0} = 1,29$	
II	70°	15°		$\frac{\cos 40^0}{\cos 75^0} = \overline{1,43}^3$
	100°	50°		

I valori medi qui riportati, sono calcolati su intervalli di 30° e quindi i loro valori sono le terze potenze di quelli relativi ad un

salto di soli 10°. La media generale risulta uguale a 1,405, in buon accordo con quella calcolata.

Per il fenilidrazone della benzaldeide i due coefficienti sono rispettivamente 1,7 e 1,06 e quindi $\frac{I_1}{I} = 1,60$.

I nostri risultati sono i seguenti:

Temperature	Angoli	$\frac{I_1}{I}$
62°	10°	
72°	18°	$\frac{\cos 72^0}{\cos 80^0} = 1,7$
82°	33°	$\frac{\cos 57^0}{\cos 72^0} = 1,7.$

Anche qui la concordanza fra il rapporto trovato in base ai coefficienti di temperatura e quello derivante dalle misure dirette, è soddisfacente.

Bologna — Istituto di Chimica generale.

Calori di combustione di sostanze fototrope

Nota di M. PADOA e B. FORESTI.

Giunta l'8 agosto 1914.

Per l'incertezza che regna tuttora sulla natura delle trasformazioni fototropiche, non ci è dato di fare *a priori* previsioni sulle variazioni del contenuto di energia che potrebbero verificarsi durante tali trasformazioni; tuttavia, la prontezza con la quale la luce provoca le modificazioni di colore, in parecchie sostanze sensibili, faceva pensare che il lavoro eseguito in queste trasformazioni dovesse essere minimo.

Poichè per ispiegare la fototropia sembra si debba ricorrere a fenomeni di polimerizzazione o di isomerizzazione, è bene citare alcuni degli esempi più importanti in cui sono state osservate delle differenze nei calori di combustione. Così, per un gr. delle seguenti sostanze sono stati ottenuti i seguenti sviluppi di calore [1]:

[1] Phys. Chem. Tabellen Landolt-Bornstein, 1912. Si tratta di piccole calorie.

Alcool propilico	8311	89
Alcool isopropilico . . .	8222	
Metilnitrile	7613	157
Metilisonitrile	7770	
Azossibenzolo	7725	106
p-Ossiazobenzolo . . .	7619	
Eugenolo	7840	54
Isoeugenolo	7786	
α-Ionone	9551	22
β-Ionone	9573	
Nitrito di etile	4456	50
Nitroetano	4506	
Etere α-formilfenilacetico . .	6868,3	16.4
Etere β-formilfenilacetico . .	6851,9	

Circa l'etere formilfenilacetico [1], bisogna osservare che la forma α è liquida, mentre la β è solida: e quindi, per confrontare i due dati termici, occorre aggiungere al calore di combustione di questa ultima il relativo calore di fusione. Questo non è ancora noto : ma, osservando che, fra i corpi organici, quello che ha il calore di fusione minimo è il bibromoetilene (calorie 13,2 per grammo), mentre tutti gli altri presentano calori di fusione molto più elevati, e cioè circa 30 cal. come valore medio, non saremo lontani dalla realtà aggiungendo 30 cai. al calore di combustione della forma β, che è 6851,9; in tutto, sarebbero cai. 6881.9 e cioè 13,6 in più rispetto alla forma α.

Più interessante per noi, dato il risultato di alcune esperienze eseguite in questo laboratorio [2] sulla velocità di trasformazione di sostanze fototrope, è il considerare i calori di combustione dell'antracene e del diantracene che, come è noto, possono costituire un equilibrio fotochimico [3]. F. Weigert [4] ha trovato per il primo cai. 9541, e pel secondo 9500: la differenza è piccola, considerando anche l'elevatezza di questi calori di combustione.

Per ciò che riguarda le sostanze fototrope è noto che si è tentato, invano finora, di osservare un'emissione di radiazioni durante il processo di scoloramento.

[1] Wislicenus, Liebigs Ann. 291, 147 (1896).
[2] M. Padoa e Teresa Minganti. Gazzetta chimica ital. 1915. 1.
[3] Luther e Weigert. Zeitschrift für physikalische Chemie, 1905 (51) 297.
[4] Zeitschrift für Physik. Chemie, 63, 458.

Noi ci siamo dunque proposti di misurare direttamente il valore relativo del contenuto d'energia in sostanze fototrope, prima e dopo l'esposizione alla luce, eseguita a mezzo della bomba calorimetrica. L'apparecchio da noi adoperato era una bomba di Mahler con rivestimento in platino iridiato; la determinazione del valore in acqua del calorimetro venne fatta bruciando zucchero ed acido benzoico purissimi, ed i risultati da noi ottenuti sono i seguenti:

	Acido benzoico (cal. 6325,4)		Saccarosio (cal. 3952)
	330,9		333,3
	335,2		332,7
	333,2		336,0
Valore medio	333,2	Valore medio	334,0

La media generale ci dà, per l'equivalente in acqua, il valore 333,6.

In tutte le nostre misure tenemmo conto: *a*) del calore di combustione del filo di ferro che serviva per l'accensione; *b*) della quantità di calore svolta nella formazione di acido nitrico (cal. 227 per g.) dall'ossigeno e dall'azoto sempre contenutovi, o proveniente dalle sostanze azotate che venivano bruciate; *c*) degli scambi di calore che avvengono con l'esterno, servendoci della formula di Regnault-Pfaundler che venne usata da F. Stohmann e C. Elaber [1] nelle loro misure sotto la forma:

$$\sum \Delta t = \frac{v - v_1}{\tau_1 - \tau} \left(\sum^{n-1} \vartheta v + \frac{\vartheta_n + \vartheta_1}{2} - n\tau \right) - (n-1)v.$$

$\sum \Delta t$ sarebbe la quantità di calore irraggiato, che viene poi addizionata allo sviluppo osservato nel calorimetro; v è la media differenza di temperatura per ogni minuto delle osservazioni preliminari: v_1 è la stessa grandezza per le osservazioni finali; τ è la media temperatura delle prime; τ_1 è la media temperatura per le seconde; n è il numero delle letture termometriche dell'osservazione principale; e ϑ_1, ϑ_n sono le temperature relative.

Le letture termometriche dell'osservazione preliminare non si cominciavano a fare se non quando il termometro segnava incrementi di temperatura di un millesimo di grado circa, uguali per ogni minuto. Per avere questo lento innalzamento della temperatura

[1] Journal für prakt. Chemie [1889] 518.

dell'acqua del calorimetro, occorreva che quella del recipiente esterno si trovasse ad una temperatura superiore di un grado circa.

I. Fra le sostanze fototrope ci preoccupammo di scegliere quelle che presumibilmente potevano ottenersi allo stato puro nella forma colorata, e che non retrocedevano con velocità tale da non consentire l'esecuzione delle misure. Prima fra queste è indubbiamente la saliciliden-β naftilamina che può ottenersi a mezzo dei solventi nelle due forme e che ha già servito ultimamente per le citate misure di velocità di trasformazione. Per garantirci che la sostanza fosse esente da impurità, siamo partiti da aldeide salicilica e naftilamina purissime, e le abbiamo fatte combinare in quantità perfettamente equivalenti; quest'ultima precauzione è necessaria soprattutto per ottenere la forma rossa, poichè questa non può venire ricristallizzata a scanso di vederla trasformarsi nella forma gialla; del resto, per ottenerla pura, nelle condizioni predette, è sufficiente di lasciare soggiornare a lungo la sostanza sotto alcool, avendo cura di tenere bene rimescolato il prodotto della reazione; quando il colore ha assunto la sua intensità massima, si filtra e si lava più volte con alcool. Per entrambe le modificazioni avevamo il punto di fusione a 125°.

I risultati ottenuti nelle combustioni furono i seguenti [1]:

Forma gialla	Forma rossa
cal. 8290,0	cal. 8291,0
» 8280,0	» 8311,9
« 8291,2	» 8278,9
» 8305,4	» 8295,8
Valore medio: cal. 8291,5	Valore medio: cal. 8294,4

La differenza è di sole calorie 2,9.

II. Dato questo risultato, rimaneva da vedere se una sostanza fototropa d'altro tipo si sarebbe comportata similmente: finora non sono note altre sostanze di cui si possano isolare le due modificazioni, come per la precedente: siamo allora ricorsi al fenilidrazone della benzaldeide (opportunamente purificato), che può essere colorato alla luce in modo per noi praticamente stabile. Ecco i risultati termici che da esso abbiamo ottenuti:

(1) I nostri dati si riferiscono tutti a calori di combustione a volume costante.

Forma stabile all'oscuro	Forma stabile alla luce
cai. 8674,2	cai. 8663,4
» 8661,2	» 8654,9
» 8664,8	» 8661.0
» 8663,4	» 8665.4
» 8676,4	» 8687.0
» 8673,4	» 8683,0
Valore medio: cai. 8668,8	Valore medio: cal. 8669,1

Anche qui la differenza è minima: 0,3 calorie. Queste differenze sono imputabili ad errori di misura, i quali, per quante precauzioni si prendano, sono sempre superiori assai alle differenze da noi ottenute: per citare un parere autorevole in proposito, ricordiamo che il Nernst (1) non ritiene sicura neppure la differenza, riscontrata dagli autori di 57 cai. per grammo fra l'acido maleico ed il fumarico, per quanto ammetta che, per un medesimo sperimentatore, l'errore possa essere ridotto. Comunque sia, è certo che oggigiorno i chimici si trovano di fronte a trasformazioni di cui il valore energetico non è apprezzabile coi mezzi di misura, ancora grossolani di cui disponiamo: e così probabilmente avverrà per le numerose sostanze cromoisomere che oggi si conoscono.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale.

Azione della piridina sopra alcuni composti organici solforati e seleniati.

Nota II di M. RAFFO e G. ROSSI.

(Giunta il 2 Gennaio 1915).

In una nota precedente (2) abbiamo dimostrato come la piridina agisca cataliticamente sopra alcuni composti solforati dando luogo a svolgimento di idrogeno solforato e a formazione di prodotti diversi da quelli di partenza e per natura e per costituzione.

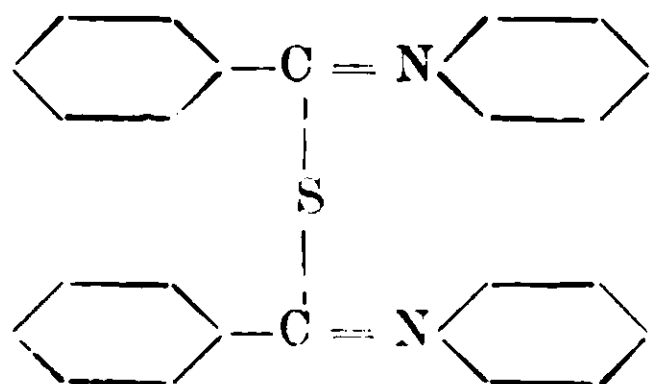
Allo scopo di completare le nostre ricerche, abbiamo trattato con

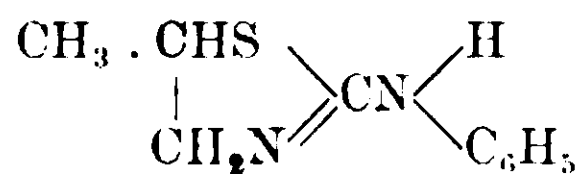
(1) Theoretische Chemie. VII ediz. (1913), 632

(2) Gazz. Chim., *44*, parte I, pag. 104.

piridina altre sostanze solforate e precisamente il tiofenolo, la tiobenzanilide e l'allilsolfurea. Queste esperienze furono eseguite per confermare quanto avevamo esposto nella nostra precedente memoria.

Anche per le tre citate sostanze, abbiamo potuto constatare che la piridina agisce comportandosi come catalizzatore, dando origine a sostanze rispettivamente rappresentate dal disolfuro di fenile per il tiofenolo, per la tiobenzanilide da un prodotto che corrisponde alla formula:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C=N-C_6H_5 \\ | \\ S \\ | \\ C_6H_5-C=N-C_6H_5 \end{array}$$

e per l'allilsolfurea ad una forma isomerica del prodotto di partenza e precisamente alla n-fenilpropilenpseudotiourea studiata da B. Prager ([1]), la cui formola di costituzione è la seguente:

$$\begin{array}{l} CH_3\,.\,CHS \diagdown \qquad \diagup H \\ \;| \qquad\qquad\; CN \\ CH_2N \diagup\!\!\diagup \quad \diagdown C_6H_5 \end{array}$$

Analogamente a quanto avviene coi composti solforati, pensammo che la piridina dovesse agire nel medesimo modo sopra composti organici contenenti il selenio al posto dello solfo. A tal uopo abbiamo trattato la difenilseniourea fornitaci dalla Casa Schuchardt, con piridina all'ebollizione e ad operazione finita, abbiamo ottenuto diversi prodotti e cioè idrogeno seleniato, anilina, carbanilide e trifenilguanidina.

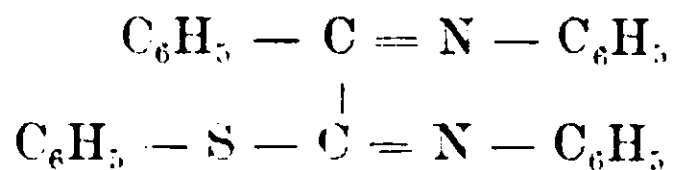
Tiofenolo. — È noto che le soluzioni alcooliche di tiofenolo, per addizione di ammoniaca, a contatto dell'aria atmosferica, danno per ossidazione del disolfuro di fenile ([2]).

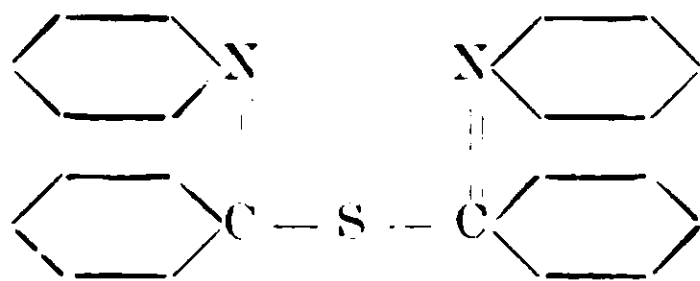
Noi abbiamo potuto constatare che sciogliendo del tiofenolo in piridina e portando all'ebollizione si forma del disolfuro di fenile.

Tiobenzanilide. — La reazione fra la tiobenzanilide e la piridina avviene con sviluppo di idrogeno solforato. Si porta all'ebollizione per molti giorni, e ad operaziene finita si ricava una sostanza gialla cristallina, che risponde alla formula $C_{26}H_{20}N_2S$. Questa sostanza corrisponde a quella ottenuta da George S. Jamieson ([3]) per azione del

([1]) Ber., *22*, p. 2993.
([2]) *Vogt.*, Ann., 119, 150 (1861).
([3]) Amer. Soc., *26*, 177-83.

cloridrato dell'imidobenzanilide sopra il derivato sodico della tiobenzanilide, che l'autore descrive come sostanza formata di lamine gialla fondenti a 202°-204°. Egli attribuisce a questa sostanza la formola di costituzione seguente:

$$\begin{array}{l} \quad\; C_6H_5 - C = N - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - S - C = N - C_6H_5 \end{array}$$

Noi abbiamo ottenuto questa sostanza per semplice eliminazione di idrogeno solforato a spese della tiobenzanilide. Da due molecole di questa sostanza, per eliminazione di idrogeno solforato si ottiene:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5 - N & & & & N - C_6H_5 \\ | & & & & \| \\ C_6H_5 - C & - & S & - & C - C_6H_5 \end{array}$$

A parer nostro la sostanza isolata da Jamieson deve avere questa formola di costituzione, e lo solfo costituisce il ponte di unione fra i due atomi di carbonio. Il modo di spiegare la costituzione di tale composto, è una conseguenza diretta dell'andamento della reazione. Si tratta quindi di una semplice eliminazione di acido solfidrico a spese di due idrogeni e di uno solfo proveniente da due molecole di tiobenzanilide. La piridina agevola la reazione funzionando semplicemente come catalizzatore.

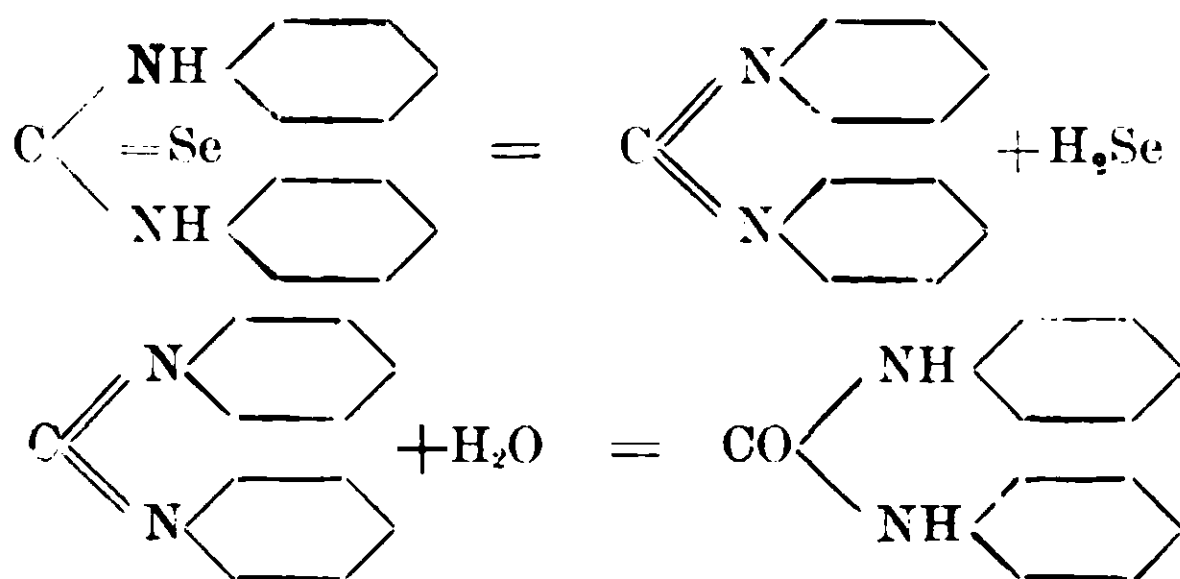
Allilfeniltiourea. — L'allilfeniltiourea Kahlbaum bollita per alcuni giorni con piridina, svolge idrogeno solforato e allisenfolo. Ad operazione finita, abbiamo isolato una sostanza cristallina solubile in acqua bollente che fondeva a 117°. È stata riconosciuta come un isomero dell'allilfeniltiourea e precisamente la n-fenilpropilenpseudotiourea. Il cloridrato di questa base si ottiene secondo B. Prager (1) trattando l'allilfeniltiourea con acido cloridrico sotto pressione a 100°; da questo si libera la base per trattamento con ammoniaca. Noi abbiamo ottenuto la n-fenilpropilenpseudotiourea portando all'ebollizione una soluzione piridinica di allilfeniltiourea.

Difenilseleniourea. — Seguendo lo stesso metodo come per la difeniltiourea (2) si ottiene anilina, carbanilide e trifenilguanidina. Analogamente a quanto avviene fra piridina e difeniltiourea, il composto seleniato per azione catalitica della piridina, svolge idrogeno

(1) Ber., loc. cit.
(2) Gazz. Chim., loc. cit.

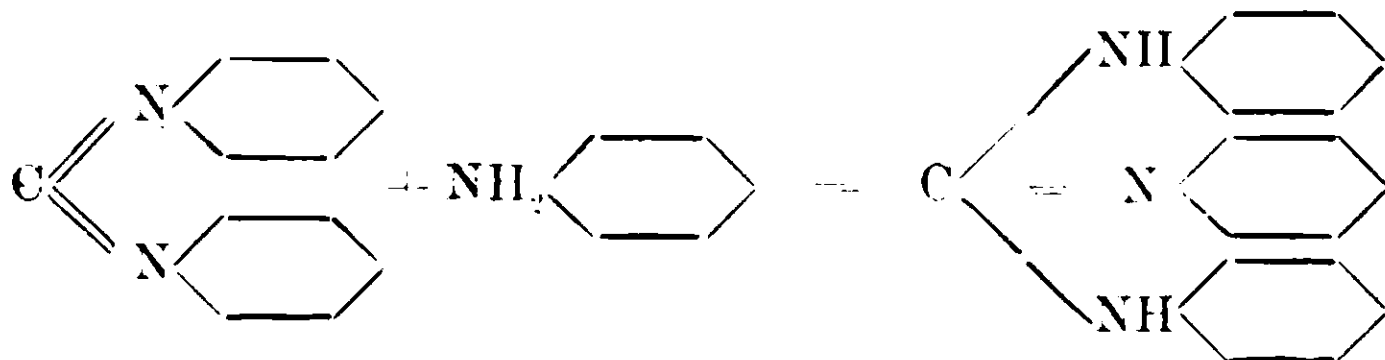
seleniato a spese degli elementi della difenilseleniourea e si forma nella prima fase della reazione della carbodifenilimide. Ma poichè si agiva con piridina non completamente anidra, la carbodifenilimide formatasi, in presenza di acqua generò della carbanilide. Il ciclo di queste reazioni è il seguente:

$$C\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ =Se \\ NH\,C_6H_5 \end{cases} = C\begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} + H_2Se$$

$$C\begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} + H_2O = CO\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

Nella reazione si forma dell'anilina, che fu da noi riscontrata, e questo fatto sta in perfetta armonia con quanto abbiamo detto per la difeniltiourea, che reagendo con piridina, genera oltre ad altri prodotti anche anilina.

Per la seleniodifenilurea, bisogna ammettere per analogia a quanto avviene per la tiodifenilurea, che la carbodifenilimide che si genera nella prima fase della reazione, possa in parte reagire con l'acido selenidrico per dar luogo a formazione di anilina, mentre un'altra parte della carbodifenilimide reagirebbe con l'acqua che accompagna la piridina per formare la carbanilide.

La trifenilguanidina si potrebbe formare in modo analogo a quello esposto nella nostra nota precedente, quando trattavamo la tiodifenilurea con piridina, oppure si potrebbe generare più semplicemente per azione dell'anilina che si forma nella reazione, sopra la carbodifenilimide, secondo lo schema seguente:

$$C\begin{cases} N\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{cases} + NH_2\,C_6H_5 = C\begin{cases} NH\,C_6H_5 \\ =N\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \end{cases}$$

PARTE SPERIMENTALE.

Tiofenolo. — Gr. 20 di tiofenolo furono sciolti nella minore quantità possibile di piridina e la soluzione fu portata all'ebollizione, in ap-

parecchio a ricadere, per alcuni giorni. Ad operazione finita, e cioè dopo 10 o 12 giorni venne distillato il liquido per eliminare la piridina in eccesso; quando tutta questa fu distillata, per raffreddamento cristallizzò nel matraccio distillatore una sostanza che venne purificata per successive cristallizzazioni dall'alcool. Essa si presenta in aghi bianchi fini, setacei che fondono a 60°-61°.

Sottoposti all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,1168 diedero gr. 0.3552 di CO_2 — C % 65,99.

Gr. 0,1468 diedero gr. 0.0668 di H_2O — H % 5.05.

Calcolato per $C_{12}H_{10}S_2$: C % 66.05; H % 4,59.

La sostanza era dunque disolfuro di fenile. Facciamo osservare che durante l'ebollizione della soluzione piridinica di tiofenolo, abbiamo constatato che si svolge idrogeno solforato; questo proverrà evidentemente da reazioni secondarie, che sono sfuggite alle nostre ricerche.

Tiobenzanilide. — In modo analogo si operò con la tiobenzanilide, protraendo l'ebollizione fino a che non si svolgeva più idrogeno solforato. Per raffreddamento non si avverte alcun cambiamento nel liquido che è di color bruno, ma dopo alcuni giorni di riposo si separa una sostanza di color giallo cristallizzata in prismi ottaedrici, molto simili allo solfo. Essa è pochissimo solubile in alcool ed etere, molto più solubile in benzolo.

Dapprima la sostanza venne trattata con alcool, per asportare la tiobenzanilide che eventualmente potesse contenere, e la parte indisciolta fu fatta cristallizzare dal benzolo bollente. Si presenta sotto forma di prismi ottaedrici di color giallo citrino che fondono a 202°, analogamente al prodotto preparato da Jamieson, il quale lo descrive però sotto forma di lamine gialle che cristallizzano dall'alcool. Noi abbiamo cristallizzato il prodotto dal benzolo.

La sostanza sottoposta all'analisi diede i seguenti risultati:

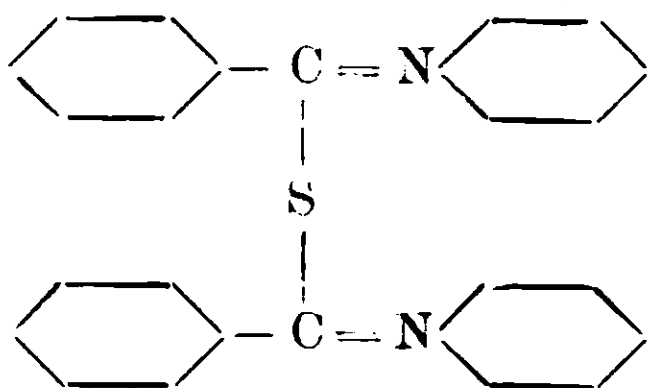
Gr. 0,1512 di sostanza diedero gr. 0,4438 di CO_2 — C % 80,05.

Gr. 0,1512 di sostanza diedero gr. 0,0621 di H_2O — H % 4.59.

Gr. 0,2010 di sostanza diedero gr. 0.1167 di $BaSO_4$ — S % 7.97.

Gr. 0,1332 di sostanza diedero cc. 8,8 di N — T° = 9° — B = 743 — N % 6.73.

Calcol. $C_{26}H_{20}N_2S$: C % 79.59; H % 5,10; N % 7,14; S % 8,16.

Si tratta dunque del composto ottenuto da Jamieson, ma noi per le ragioni esposte più innazi, attribuiamo ad esso la costituzione:

Allilfeniltiourea. — Si sottopose ad ebollizione in apparecchio a ricadere, una soluzione piridinica di allilfeniltiourea Kahlbaum. Durante l'ebollizione si svolge idrogeno solforato, e come per il tiofenolo, anche in questo caso devono avvenire delle reazioni che sfuggirono alle nostre ricerche. Però ad operazione finita e cioè quando non si aveva più sviluppo di idrogeno solforato, nella soluzione piridinica non rimane altro che la n-fenilpropilenpseudotiourea. La soluzione piridinica di aspetto nero pecioso, venne trattata ripetutamente con acqua ed etere. Il liquido etereo separato da quello acquoso che conteneva la maggior parte della piridina fu svaporato, e il residuo di color bruno e di consistenza peciosa venne distillato in corrente di vapore; passò un olio avente odore caratteristico di allilsentolo ed eliminato completamente quest'ultimo, si sospese la distillazione e si filtrò il liquido acquoso caldo rimasto nel pallone distillatore.

Il filtrato per raffreddamento depose dei cristalli sotto forma di lamine che vennero raccolte, sciolte in acqua bollente e purificate con carbone animale.

Il prodotto contiene solfo e fonde a 117°.

Sottoposto all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1097 di sostanza diedero gr. 0,2509 di CO_2 — C % 62,37.

Gr. 0,1097 di sostanza diedero gr. 0,0644 di H_2O — H % 6,52.

Gr. 0,1380 di sostanza diedero cc. 17,6 di N — T = 19° B = 760 N % 14,66.

Gr. 0,1163 di sostanza diedero gr. 0,1360 di $BaSO_4$ — S % 15,99.

Calc. $C_{10}H_{12}N_2S$: C % 62,50; H % 6,25; N % 14,58; S % 16,66.

Si tratta dunque della n-fenilpropilenpseudotiourea.

Difenilseleniourea. — Questo prodotto fu trattato con piridina nella quale è poco solubile, e la mescolanza fu sottoposta all'ebollizione fino a che non si svolgeva più idrogeno seleniato, che si riconosceva all'odore ed alle sue reazioni caratteristiche.

Venne allontanata la piridina per distillazione, poscia si aumentò la temperatura e si raccolse una porzione di liquido che passava a

180°-182°. Questa frazione era un liquido giallognolo, che purificato per successive distillazioni passava a 182°. Dal punto d'ebollizione e dalle sue reazioni caratteristiche fu constatato essere anilina.

Continuando a distillare la massa e raggiunta la temperatura di 260°, passò un prodotto che cristallizzava nel recipiente collettore. Raccolto il prodotto, sciolto in alcool bollente, purificato con carbone e filtrato si ottennero per raffreddamento dei prismi che fondevano a 235°. La sostanza non conteneva solfo e sottoposta all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0.1734 di sostanza diedero gr. 0,4673 di CO_2 — C % 73,49.
Gr. 0,1734 di sostanza diedero gr. 0,0900 di H_2O — H % 5.76.
Calcolato per $C_{13}H_{12}N_2O$: C % 73,58; H % 5,66.

Dunque il prodotto ottenuto è la carbanilide.

Il residuo della distillazione, di aspetto pecioso e nero, fu trattato con etere, e la soluzione eterea venne addizionata di acido solforico diluito. La soluzione solforica separata dall'eterea, fu decolorata con carbone animale; da essa venne scacciato l'etere che vi era disciolto, poscia si trattò con ammoniaca fino a reazione alcalina.

Si ottenne un precipitato cristallino di color giallognolo, che purificato con carbone ed alcool tornì un prodotto cristallizzato in prismi fondenti a 143°. Questo prodotto identico per il suo punto di fusione a quello proveniente dalla reazione fra difeniltiourea e piridina, e descritto nella nostra precedente memoria [1], era trifenilguanidina.

Sentiamo il dovere di porgere pubblicamente i nostri ringraziamenti alla Sig.na Ida Bassi, per l'aiuto prestatoci in queste nostre ricerche.

Bologna. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

[1] Gazz. Chim., *44*, p. I, pag. 107.

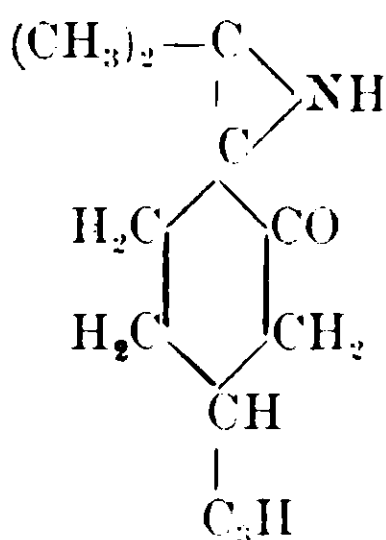
Le anidro-idrossilamine dei chetoni non saturi

Nota di L. FRANCESCONI e G. SANNA

(Giunta il 16 agosto 1914).

Dalla idrossilamina del pulegone, preparata da Bekmann e Pleissner, Semmler [1] potè ottenere, per eliminazione d'una molecola di H_2O, un composto che si comporta come una base debole, abbastanza stabile, che, oltre a possedere molte delle reazioni caratteristiche degli alcaloidi, ha comune con qualcuno di questi la spiccata proprietà di essere più solubile nell'acqua fredda che nella calda.

L'eliminazione di H_2O avviene fra l'OH del gruppo idrossilaminico e l'H legato al C adiacente del nucleo come ha potuto dimostrare lo stesso autore: si ha cioè la formazione di un nuovo anello fra il gruppo imidico e due atomi di C; al composto che ne risulta venne dal Semmler attribuita la formula:

```
(CH3)2—C
       |  \
       |   NH
       |  /
       C
     /   \
 H2C       CO
   |       |
 H2C       CH2
     \   /
      CH
      |
      C3H
```

avendo egli messo in evidenza il CO col semicarbazone e l'NH col derivato benzoilsolfonico e colla rifrazione molecolare.

Anche Harries [2], poco prima del Semmler, preparava il cloridrato dello stesso composto; a quest'ultimo però resta il merito di averlo isolato, definito la sua costituzione e preparato numerosi derivati [3].

Il metodo del Semmler è il seguente: 7 gr. circa di pulegonidrossilamina si sciolgono in HCl concentrato e si scalda la soluzione a 50°-100°, secondo la concentrazione dell'acido: si versa il liquido in acqua fredda e si estrae con etere per asportare le sostanze che non hanno reagito. La soluzione acida viene neutralizzata con una

(1) Ber., 37, 950.
(2) Ber., 37, 1341.
(3) Ber., 37, 2282.

soluzione acquosa alcalina e quindi estratta con etere. L'etere evaporato lascia separare un olio gialliccio di odore fortemente basico che ricorda l'odore della nicotina: questo viene distillato nel vuoto perchè a temperatura ordinaria si decompone: a 20 mm. bolle a 100°-120°. Il distillato non è completamente puro, esso contiene altre sostanze che si formano per decomposizione della pulegonidrossilamina. Per liberare da questi prodotti il distillato, questo viene ripreso con H_2SO_4 quindi estratto nuovamente con etere. Se si tenta di distillare nel vuoto il residuo, a 10 mm. distilla dapprima una frazione a 70°, il resto a 93°; per ottenere una separazione completa è necessario preparare il picrato dal quale, per decomposizione si ottiene pura la base libera.

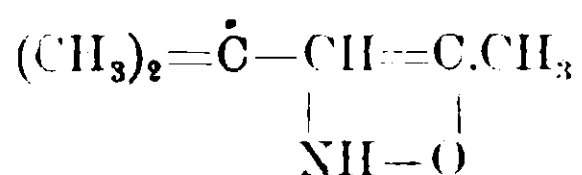
Il composto così ottenuto è un olio incoloro che bolle a 91° (a pressione ridotta):

$$d^{20^\circ} = 0{,}9731 : nd = 1{,}4757 : \alpha_d = + 37^\circ{,}10 ;$$

possiede un'odore che ricorda quello della nicotina e della salvia, è una base debole solubile in acqua ma più a freddo che a caldo, tanto chè basta il calore della mano per intorbidare una soluzione satura a freddo: questa proprietà ha comune colla coniina e con altre basi cicliche.

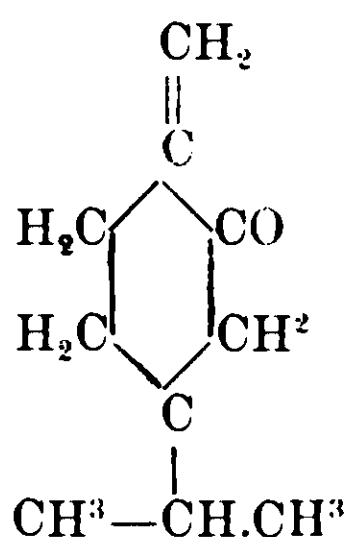
La sua soluzione in HCl reagisce già acida prima che ne contenga la quantità equimolecolare: non dà un cloridrato stabile, dà quasi tutte le reazioni degli alcaloidi, riduce il Fehling solo a caldo e con nitrato d'argento dà un bellissimo specchio.

Abbiamo descritto il metodo per metterlo in confronto col metodo col quale Harries ([1]) dalla diacetonidrossilamina ottiene un'anidro-composto oleoso al quale egli attribuisce la formula d'un'isoossazolo:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2{=}\dot{C}{-}CH{=}C.CH_3 \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\quad NH{-}O \end{array}$$

Harries, sulla soluzione della diacetonidrossilamina in etere assoluto, agisce con HCl gassoso e secco.

Dalle esperienze eseguite da uno di noi N. Granata ([2]) è risultato che anche il santolinenone di costituzione analoga al pulegone

([1]) Ber., 31, 1380.
([2]) Gazz. chim. ital.

$$
\begin{array}{c}
CH_2 \\
\| \\
C \\
H_2C \diagup \quad \diagdown CO \\
H_2C \quad\quad CH^2 \\
\diagdown \diagup \\
C \\
| \\
CH^3-CH.CH^3
\end{array}
$$

nelle stesse condizioni fornisce una iminobase di proprietà fisiche e chimiche identiche a quella del pulegone: a noi perciò parve interessante compiere queste ricerche per stabilire:

I. che l'attitudine a dare anidro-basi è generale nelle idrossilamine dei chetoni ciclici α-β non saturi, aventi il doppio legame tuori del nucleo ed in quelle dei chetoni α-β non saturi delle serie grasse;

II. che dette anidro-basi si possono ottenere col metodo di Harries (1);

III. che l'isossazolo di Harries è invece una imino-base.

I risultati che qui sotto esponiamo e quelli ottenuti da altre esperienze (2) mentre confermano quanto sopra rivelano pure che qualche idrossilamina, per azione dell'HCl in soluzione eterea, subisce una trasposizione molecolare per cui si origina l'ossima del chetone.

Anidro-pulegonidrossilamina

L'idrossilamina del pulegone fu preparata secondo il metodo di Bekmann, cioè riscaldando per due ore a b. m. una soluzione alcolica eterea di pulegone in presenza della quantità calcolata di cloridrato di idrossilamina e bicarbonato sodico: il prodotto ottenuto fonde esattamente a 157°.

Facendo agire sulla pulegonissidrossilamina, in soluzione eterea, l'HCl gassoso e secco abbiamo potuto ottenere, sebbene in piccola quantità, la base preparata dal Semmler col suo metodo: essa presenta gli stessi caratteri di solubilità nell'acqua e negli altri solventi, dà molte reazioni degli alcaloidi, possiede lo stesso odore caratteristico ed il medesimo indice di refrazione: dà anche il picrato: la di-

(1) Loc. cit.

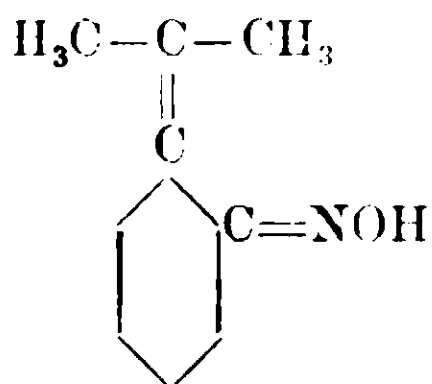
(2) Nota di imminente pubblicazione.

versità del metodo non influisce quindi sul prodotto finale della reazione: il rendimento però è assai scarso perchè, molte volte interviene una reazione secondaria che vogliamo quì soltanto accennare poichè intendiamo farne uno studio più ampio.

Quando si prolunga l'azione dell'HCl sulla pulegonidrossilamina si ottiene un olio che non dà più l'anidro-base, ma è formato da un miscuglio di basi oleose e solide e in parte da chetone nuovamente libero. Se infatti si distilla il prodotto della reazione in corrente di vapore, nel distillato passa del pulegone e nel residuo si ha una massa vischiosa rosso-bruna che ripresa con etere e alcool, per evaporazione, separa dei cristallini prismatici fus. a 117°-118°: da questi per decomposizione con un carbonato alcalino si ottiene una sostanza in cristalli aghiformi fus. a 157°. Resta infine una massa vischiosa rossastra che separa dei ciuffi di cristallini prismatici fus. a 141°. È questa la sostanza che ci interessa (giacchè l'altra fus. a 157° è la pulegonidrossilamina); essa non riduce da sola il Fehling ma solo dopo trattata a caldo con HCl, con ossido di mercurio non dà nessun nitroso-composto come la idrossilamina e le idrossilaminossime del pulegone ([1]), ha insomma i caratteri di un'ossima: d'altra parte il suo p. f. che si mantiene costante a 141° anche dopo ripetute cristallizzazioni non coincide con quelli delle due ossime derivanti dal pulegone finora conosciute: ma di queste la p. f. 120° scoperta dal Wallach ([2]), secondo l'autore è da riferirsi all'isopulegone, l'altra p. f. 98° preparata da Cusmano ([3]), per azione dell'HCl sulla ossima di Wallach, dovrebbe anch'essa, secondo l'ipotesi contemplata anche dal Cusmano, appartenere all'isopulegone, sarebbe cioè, più che uno isomero di struttura, un isomero nello spazio. A favore di questa ipotesi sta il fatto che essa fu ottenuta dall'ossima di Wallach con un agente, l'HCl, che ha molta tendenza a produrre isomerie di tal genere.

L'ossima quindi avuta come prodotto secondario nella nostra reazione potrebbe essere la ossima normale del pulegone, quella cui spetterebbe la formula:

([1]) Gazz. chim. ital., 1909, *b*, 458.
([2]) Ann., 277, p. 160.
([3]) Gazz. chim. ital., loc. cit.

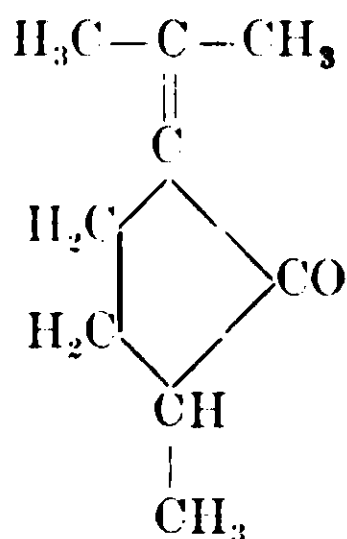
$$H_3C-C-CH_3$$
$$\|$$
$$C$$
(cyclohexane ring with C=NOH)

tanto più che la ossima non corrisponde neanche a quella del 4-mentenone (altro chetone α-β che potrebbe derivare dal pulegone) che fonde a 66°-67°.

Su questo composto sarà nostra cura ritornare quando, insieme agli altri che descriveremo in appresso, ne avremo completato lo studio.

Anidro-canferforonidrossilamina.

Finora abbiamo ripetuta la reazione su un solo chetone ciclico non saturo: sul canferforone.

Il canferforone è un chetone ciclico non saturo $C_9H_{14}O$ isomero del forone, isoforone, nopinone, canfenilone e fencocanforone: esso ha la seguente configurazione:

$$H_3C-C-CH_3$$
$$\|$$
$$C$$
H_2C, H_2C, CO, CH, CH_3 (five-membered ring)

analoga al Pulegone, eccetto il nucleo che è pentatomico: il doppio legame è in α-β e fuori del nucleo. È un olio incoloro o appena gialliccio di odore gradevole: si prepara distillando a secco il canforato di calcio con rendimento assai scarso: abbiamo perciò provato la distillazione di altri sali: di sodio, potassio, magnesio, litio ed il metodo catalittico recentemente suggerito da Sabatier [1], ma sempre con scarso risultato, il metodo primitivo resta ancora il più pratico.

Il prodotto che si ottiene è molto impuro quindi occorre distillarlo ripetutamente nel vuoto dopo di che si ottiene un olio che bolle a 208°.

[1] C. r. d. l'Acad. des Sciences, *156*, 1730.

Coll'idrossilamina dà un composto p. f. 120°, cui Harries e Maftus [1], danno la formula idrossilaminica [2].

Esso si prepara facendo bollire a ricadere per due ore una soluzione etereo-alcolica del chetone colla quantità calcolata di cloridrato di idrossilamina e bicarbonato sodico: per evaporazione del solvente si ottiene in finissimi cristalli che per cristallizzazione dall'etere fondono a 120°: dà un ossalato p. f. 154°. Se sulla idrossilamina sciolta in etere assoluto si fa agire per circa 20 minuti una corrente di HCl gassoso e secco, dapprima si separa un olio che subito si ridiscioglie. La soluzione eterea si evapora nel vuoto e al residuo oleoso si aggiunge poca acqua, estraendo con etere l'olio che galleggia.

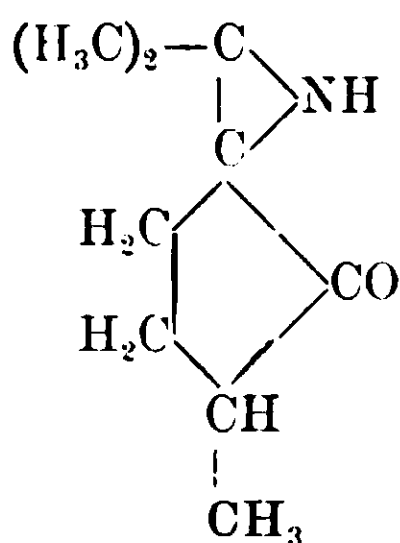
La soluzione acquosa decomposta con un carbonato alcalino lascia separare dei cristalli che fondono a 175°, mentre resta in soluzione un olio che si separa per riscaldamento e possiede un odore simile alla coniina: è solubile nell'acqua molto più a freddo che a caldo tanto che basta il calore della mano per produrre un notevole intorbidamento nella soluzione satura a freddo: è molto solubile in tutti i solventi organici.

Ha reazione leggermente basica, riduce il Fehling ma solo a caldo importendo una colorazione bruna al reattivo, presenta molte reazioni degli alcaloidi: coll'HgO non dà un nitroso-composto colorato come lo dà l'idrossilamina del canferforone. É dotato di attività ottica: nd = 1,468.

Non dà un cloridrato cristallino, dà un picrato che cristallizza difficilmente.

Da tutte le sue proprietà non resta alcun dubbio nella sua natura: essa è cioè la base che deriva per eliminazione di una molecola di H_2O dalla canferforonidrossilamina e ad essa e da attribuirsi la formula:

(1) Ber., 32, 1343; Ber., 26, 810: Ann., 290, 144.
(2) Wallach ha ottenuto un olio che ritiene un miscuglio di due ossime isomere.

```
(H3C)2—C
       | >NH
       C/
      / \
  H2C    \
     |    >CO
  H2C    /
      \ /
      CH
       |
      CH3
```

Questo nuovo composto viene ad accrescere il gruppo delle basi chetoiminiche costituito fino ad oggi da due soli rappresentanti; l'anidropulegonidrossilamina e l' anidro-α-santolinenonidrossilamina : anche l'isossazolo di Harries derivante dalla diacetonidrossilamina nelle stesse condizioni in cui da quelle del pulegone. canferforone, e α-santolinenone si originano le anidro-basi, deve avere una analoga costituzione dimodochè la reazione sarebbe generale per le idrossilamine dei chetoni ciclici non saturi, aventi il doppio legame in α-β fuori del nucleo ed in quelle dei chetoni α-β non saturi delle serie grasse.

Vogliamo ancora accennare ad un altro composto da noi ottenuto, e del quale faremo ulteriore studio.

Quando si lascia l'anidro-base del canferforone per qualche giorno sull'acqua, si separano dei cristalli aghiformi che in poco tempo divengono assai affondanti: il p. f. di questi cristalli 115° è molto vicino a quello dell'idrossilamina del canferforone; però da essi si ottiene un ossalato il cui p. f. 170° è più alto di quello dell'idrossilamina suddetta, inoltre non dà un nitroso-composto come invece si ottiene dall'idrossilamina : si comporta insomma come un'ossima : l'analogia di quanto avviene nella preparazione deil'anidro-pulegonidrossilamina ci fa supporre che per azione dell'HCl si operi la trasformazione del gruppo idrossilaminico in gruppo ossiuico e ci induce a ritenere che tale trasposizione possa essere generale di questi composti.

Cagliari — Istituto di Chimica Farmaceutica.

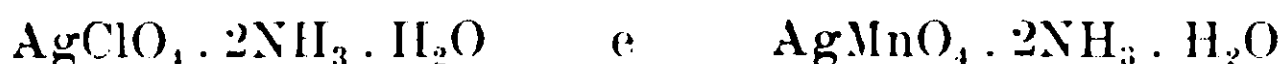
Isomorfismo fra perclorati e permanganati

Nota di G. SCAGLIARINI e A. MARANGONI

I. W. Retgers [1] a proposito dell'isomorfismo fra permanganati e perclorati dei metalli alcalini, mise in rilievo il fatto che da una soluzione calda di perclorato e permanganato di argento si separano cristalli di perclorato di argento colorati in verdognolo dal permanganato.

Da ciò questo autore trasse la conclusione che i due sali, quantunque entro limiti ristrettissimi, sono fra loro isomorfi.

Se però si fosse potuto fare entrare rispettivamente in ciascuna molecola dei due composti altri aggruppamenti atomici identici, in modo che il rapporto fra parte isomorfogena e parte in comune ai due sali fosse ancora diminuita, od in altre parole se l'edificio molecolare loro fosse diventato meno dissimile, era da attendersi altresì un aumento nella miscibilità dei due composti allo stalo solido. Questo riuscimmo a dimostrare ricorrendo al perclorato e permanganato di argento ammoniacale. Il primo sale preparato da Mitscherlich, non fu mai analizzato; il secondo venne analizzato da Klobb [2], il quale gli attribuì la formula $AgMnO_4 . NH_3$. Dalle nostre analisi risultano avere rispettivamente le formule:

$$AgClO_4 . 2NH_3 . H_2O \qquad e \qquad AgMnO_4 . 2NH_3 . H_2O$$

Dalle soluzioni dei due sali si possono ottenere cristalli misti, i quali contengono sino il venticinque per cento circa di permanganato disciolto nel corrispondente perclorato. Queste soluzioni solide naturalmente hanno colori che dal violetto scurissimo, nelle miscele contenenti il massimo di permanganato, vanno al violetto pallido in quelle che ne sono povere.

Ora questo aumento di miscibilità allo stato solido non può essere soltanto attribuito alla maggiore solubilità in acqua dei due ammoniacati rispetto al perclorato e permanganato di argento, ma piuttosto alla aumentata somiglianza dei due complessi provocata dall'entrata dell'ammoniaca e dell'acqua nelle rispettive molecole.

Allo scopo di estendere le ricerche sull'isomorfismo fra permanganati e perclorati studiammo alcuni sali relativi ai metalli bivalenti. Già G. A. Barbieri e F. Calzolari [3] avevano preparato i perclorati

[1] Zeit. f. Phys. Chemie, VIII, B. pag. 20.
[2] C. R. 103, 384 (1886),
[3] Rendic. Reale Acc. Lincei, vol. XX, 1° semestre. pag. 120 (1911).

di magnesio e di nichel con la esametilentetrammina delle formule: $Mg(ClO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$ e $Ni(ClO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$. I permanganati corrispondenti da noi preparati hanno formule analoghe contenendo la stessa quantità di acqua e di esametilentetrammina e precisamente:

$$Mg(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4 \text{ e } Ni(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4 .$$

Era prevedibile che questi sali fossero fra loro isomorfi nel più esteso senso.

Difatti se ne possono preparare cristalli misti in tutti i rapporti, cristalli aventi tinte cupe quasi nere, quando predomina nella miscela il permanganato sul perclorato, oppure tinte violetto-risplendenti di varie gradazioni quando al contrario predomina il perclorato.

Perclorato di argento ammoniacale.

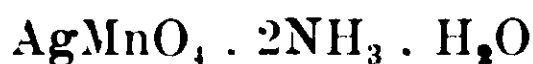
$$AgClO_4 . 2NH_3 . H_2O$$

Si prepara aggiungendo ad una soluzione concentrata di nitrato di argento ammoniacale una soluzione pure concentrata di perclorato sodico. Si ottengono bei cristalli aghiformi che filtrati e lavati alla pompa con acqua, vengono da essa ricristallizzati. Asciugati su piatto poroso vennero analizzati:

Calcolato per $AgClO_4 . 2NH_3 . H_2O$		Trovato		
Ag	41,71	41,90	41,82	41,57
NH_3	13,11	13,10	13,30	

Per conservarli a lungo occorre difenderli dalla luce.

Permanganato di argento ammoniacale.

$$AgMnO_4 . 2NH_3 . H_2O$$

Viene preparato versando una soluzione di permanganato potassico in un'altra concentrata di nitrato di argento ammoniacale. E' opportuno operare con un difetto della prima soluzione per avere cristalli meglio formati e più brillanti.

Si ottengono così cristallini di colore scuro a riflessi metallici, di forma simile a quelli del perclorato. Non si prestano ad essere ricristallizzati.

Calcolato per $AgMnO_4 . 2NH_3 . H_2O$		Trovato		
Ag	38,82	38,60	38,75	38,63
NH_3	12,20	12,22	11,98	

Permanganato di magnesio ed esametilentetrammina.

$$Mg(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$$

Si prepara aggiugendo una soluzione concentrata di permanganato potassico ad una pure concentrata di acetato di magnesio ed esametilentetrammina. Tosto si vanno formando i cristalli di permanganato di magnesio ed esametilentetrammina che vanno ad incrostare le pareti del recipiente dove avviene la reazione. E' opportuno filtrarli rapidamente giacchè l'eccesso del permanganato stando in contatto colla esametilentetrammina in parte vien ridotto a biossido di manganese che così andrebbe ad inquinare il sale di magnesio precedentemente formatosi. Il permanganato di magnesio ed esametilentetrammina si presenta in piccoli cristalli scuri e risplendenti. Non può essere ricristallizzato senza che in parte si alteri.

Calc. per $Mg(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato		
Mg	3.55	3,76	3,64	3.83
Mn	16,02	15,86	15,90	
N	16,32	16,36	16,38	

Permanganato di nichel ed esametilentetrammina.

$$Ni(MnO_4)_2 . 8\ H_2O + 2C_6H_{12}N_4$$

Si prepara come il precedente di magnesio. Cristalli scuri e risplendenti, simili per colore e per forma a quelli del permanganato di magnesio ed esametilentetrammina. Il composto non si presta ad essere ricristallizzato.

Calc. per $Ni(MnO_4)_2 . 8H_2O + 2C_6H_{12}N_4$		Trovato	
Ni	8,01	8,06	8,07
Mn	15.26	15.48	15,40
N	15.58	15,64	15,69

Bologna — Istituto chimico della R. Università. Luglio 1914.

Sulla solubilità del solfato di stronzio in sali di calcio

Nota di M. RAFFO e G. ROSSI

(Giunta il 2 gennaio 1915)

Nei trattati di chimica si trova che Virek ha studiato la solubilità del solfato di stronzio nel cloruro di sodio, nel cloruro di potassio, in quello di magnesio e in quello di calcio. Non c'è stato possibile trovare il lavoro originale, il quale risale all'anno 1862 (¹).

Volendo tentare un nuovo metodo di determinazione dello stronzio c'interessava conoscere la solubilità del suo solfato nel nitrato di calcio.

Non sappiamo come Virek abbia proceduto nelle sue esperienze, e cioè se egli abbia saturato le soluzioni saline con solfato di stronzio di recente preparato, poichè è noto che il solfato di stronzio preparato anche di recente, è molto più difficilmente solubile di quello che si trova in un determinato mezzo, allo stato nascente.

Noi abbiamo condotto le esperienze nella maniera seguente.

Abbiamo aggiunto ad una soluzione di nitrato di calcio di titolo ben noto, una quantità calcolata di nitrato di stronzio e poi abbiamo precipitato mediante la quantità occorrente di acqua di gesso, diluendo in modo che la proporzione del sale di calcio aggiunta, insieme a quella formatasi tra il solfato di calcio e il sale di stronzio, tenuto conto del volume finale del liquido, raggiungesse la percentuale voluta in sale di calcio.

Le soluzioni di nitrato di stronzio furono preparate con sali purissimi, e il titolo di queste soluzioni fu precisato determinandovi lo stronzio sotto forma di solfato. Le soluzioni di nitrato di calcio, furono preparate partendo dal carbonato di calcio precipitato, puro e secco. Nella percentuale di sale di calcio, che si trova nel volume totale della massa vi è sempre qualche piccolissima differenza dal calcolato, proveniente dal fatto, che dovendosi impiegare soluzioni di nitrato molto concentrate e non avendo istrumenti esattissimi di misura, che segnino oltre $^1/_{10}$ di cc., non si può arrivare che fino ad un certo limite di precisione. Aggiungeremo che le valutazioni oltre i $^5/_{100}$ di cc. furono fatte approssimativamente; però tutto ciò non riguarda la so-

(¹) Dammer - Haud. der. anorg. chem. II, parte 2, p. 342.

luzione del sale di stronzio, che in tutte le esperienze fu sempre presa in volumi non frazionati, cioè 24 cc. esatti.

Il precipitato di solfato di stronzio si separa molto lentamente a freddo; perciò abbiamo creduto opportuno di agevolare la reazione, riscaldando a 60°, dopo trascorse 24 ore dalla preparazione della massa, per la durata di 15 minuti, lasciando poi lentamente raffreddare e non raccogliendo il solfato di stronzio precipitato se non dopo 48 ore.

Dalle soluzioni di nitrato di calcio, il solfato di stronzio si separa in croste cristalline poco aderenti alle pareti del recipiente.

Il precipitato ottenuto in queste esperienze venne raccolto, lavato con alcool a 50° e seccato; s'incenerì il filtro e si calcinò il solfato. Dalla quantità di solfato di stronzio teoricamente prodottosi, si determinò per differenza la quantità rimasta sciolta.

Nella tabella seguente sono riassunti i risultati ottenuti; essa contiene le esperienze fatte in soluzioni contenenti dal 0,5 al 6 % di nitrato di calcio.

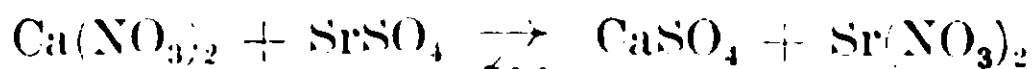
Soluzione di $Sr(NO_3)_2$ al 5,2287 %	Soluzione di $Ca(NO_3)_2$ al 32,8 %	Soluzione di $CaSO_4$ al 1,972 %	Volume totale della massa	$SrSO_4$ prodottosi	$SrSO_4$ raccolto	$Ca(NO_3)_2$ %	$SrSO_4$ sciolto % cc. di soluzione
24	3,6	409,18	436,87	1,0888	0,8765	0,5	0,0483
»	»	»	»	»	0,8788		
»	10,56	»	443,74	»	0,8128	1	0,0619
»	»	»	»	»	0,8152		
»	24,96	»	458,14	»	0,5933	2	0,1081
»	»	»	»	»	0,5933		
»	40,34	»	473,52	»	0,4825	3	0,1275
»	»	»	»	»	0,4875		
»	56,78	»	489,96	»	0,3605	4	0,1489
»	»	»	»	»	0,3580		
»	74,41	»	507,59	»	0,2283	5	0,1698
»	»	»	»	»	0,2219		
»	93,35	»	526,53	»	0,0602	6	0,1955
»	»	»	»	»	0,0591		

Constatata da noi la solubilità del solfato di stronzio anche nel nitrato di calcio, abbiamo voluto vedere se pure il solfato di bario fosse solubile nel cloruro e nel nitrato di calcio. Conducemmo le esperienze col metodo seguito per il solfato di stronzio; però il solfato di bario non manifestò alcuna differenza di solubilità in presenza dei citati sali. Pensando che il metodo ponderale fosse insufficiente a svelare la benchè minima solubilità di questo solfato, siamo ricorsi

alle misure di conducibilità elettrica, che tanto bene servono per determinare le più piccole solubilità. Egualmente operammo per il solfato di stronzio onde avere una conferma maggiore dei risultati ottenuti col metodo ponderale, anche per quantità molto più piccole di sali di calcio.

Per il solfato di stronzio, ottenemmo piena conferma dei risultati ottenuti col metodo gravimetrico; per il solfato di bario constatammo che l'influenza dei sali di calcio sulla sua solubilità è nulla.

La solubilità del solfato di stronzio si può spiegare così: l'acido nitrico è più forte dell'acido solforico, e poichè esiste in soluzione del solfato di stronzio, avverrà che per quella quantità di solfato di stronzio che è in soluzione, si formerà del nitrato di stronzio a cagione del nitrato di calcio esistente, secondo questo equilibrio:

$$Ca(NO_3)_2 + SrSO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + Sr(NO_3)_2$$

perchè lo stronzio è più positivo del calcio. La quantità di $Sr(NO_3)_2$ e $CaSO_4$ formatosi, sarà proporzionale al coefficiente di ripartizione dei due acidi nitrico e solforico. Con la formazione del nitrato di stronzio diminuirà la concentrazione del solfato di stronzio esistente in soluzione ed avverrà quindi che del nuovo $SrSO_4$ si scioglierà fino a saturare il liquido. Avremo quindi nella soluzione un aumento di ioni e di conseguenza un aumento della conducibilità elettrica: tale aumento sarà maggiore quanto sarà maggiore la concentrazione dei sali di calcio.

Altrettanto si può dire per il solfato di stronzio in presenza di cloruro di calcio.

Consideriamo ora il comportamento del solfato di bario in presenza degli stessi sali di calcio. Poichè il solfato di bario è molto meno solubile del solfato di stronzio, ne verrà di conseguenza che la quantità di solfato di bario che può essere trasformata in $Ba(NO_3)_2$ o in $BaCl_2$, secondo l'equilibrio sopradetto per il caso del $SrSO_4$, è trascurabile. Avremo quindi per questa ragione che non si potrà apprezzare alcun aumento sensibile di conducibilità per soluzioni contenenti dal 0,1 al 0,5 % di sali di calcio che si trovano in presenza di solfato di bario.

PARTE SPERIMENTALE

Si trattava uua soluzione acquosa contenente una certa quantità di $Sr(NO_3)_2$ con una quantità equimolecolare di $CaSO_4$ sciolto in acqua. A questa soluzione era stata aggiunta una certa quantità di nitrato di calcio e dell'acqua in modo che il nitrato di calcio formatosi nella reazione fra solfato di calcio e nitrato di stronzio, più quello aggiunto, fosse in una percentuale voluta.

Le percentuali in nitrato di calcio variavano dal 0,1 al 0,5 % e il nitrato di calcio veniva aggiunto prima del solfato di calcio, per fare in modo che il solfato di stronzio si formasse in presenza della quantità voluta di nitrato di calcio. La soluzione dopo riposo di 48 ore, veniva filtrata e su essa si determinava la conducibilità elettrica. Si determinava la conducibilità pure in soluzioni contenenti solo nitrato di calcio in percentuali identiche a quelle dei sistemi: Solfato di stronzio-nitrato di calcio-acqua.

Altrettanto si fece per il solfato di stronzio in presenza di cloruro di calcio. In questo caso, invece del nitrato si adoperava il cloruro di stronzio e si aggiungeva, in luogo del nitrato di calcio, il cloruro di calcio. Queste conducibilità venivano confrontate tra loro.

Similmente si operò per il solfato di bario in presenza di nitrato e cloruro di calcio. Si procedeva come nei casi precedenti, adoperando in luogo del nitrato e cloruro di stronzio, il nitrato e cloruro di bario. La conducibilità specifica veniva misurata a 25°. I risultati sono nelle tavole seguenti:

Soluz. $Sr(NO_3)_2$ al 0,359 % cc.	Soluz. $Ca(NO_3)_2$ al 6,951 % cc.	Soluz. $Ca(NO_3)_2$ al 0,6951 % cc.	Soluz. $CaSO_4$ al 2,07 % cc.	Volume totale della massa per addizione di H_2O cc.	$SrSO_4$ prodottosi gr.	$Ca(NO_3)_2$ % gr.	Conducibilità specifica a 25°	Conducib. specif. a 25° di una soluz. contenente la stessa percentuale di $Ca(NO_3)_2$	Differenza
35,85	—	—	40	100	0,1118	0,1	$14,46^{-4}$	$12,86^{-4}$	$+ 1,60^{-4}$
»	—	14,41	»	»	»	0,2	$24,23^{-4}$	$22,38^{-4}$	$+ 1,85^{-4}$
»	2,88	—	»	»	»	0,3	$35,70^{-4}$	$33,08^{-4}$	$+ 2,62^{-4}$
»	4,32	—	»	»	»	0,4	$46,62^{-4}$	$43,38^{-4}$	$+ 3,24^{-4}$
»	5,73	—	»	»	»	0,5	$56,33^{-4}$	$52,74^{-4}$	$+ 3,59^{-4}$

Soluz. $SrCl_2$ al 0,4102 % cc.	Soluz. $CaCl_2$ al 2,0215 % cc.	Soluz. $CaCl_2$ al 0,2021 % cc.	Soluz. $CaSO_4$ al 2,07 % cc.	Volume totale della massa per addizione d'H_2O cc.	$SrSO_4$ prodottosi gr.	$CaCl_2$ % gr.	Conducibilità specifica a 25°	Conducib. specif. a 25° delle soluz. contenenti la stessa percentuale di $CaCl_2$	Differenza
23,50	—	16,90	40,00	100	0,1118	0,1	$21,69^{-4}$	$17,83^{-4}$	$+ 3,86^{-4}$
»	4,95	16,90	40,00	100	»	0,2	$38,55^{-4}$	$34,31^{-4}$	$+ 4,24^{-4}$
»	9,90	16,90	40,00	100	»	0,3	$55,53^{-4}$	$50,83^{-4}$	$+ 4,70^{-4}$
»	14,85	16,90	40,00	100	»	0,4	$70,74^{-4}$	$65,76^{-4}$	$+ 4,98^{-4}$
»	21,49	—	40,00	100	»	0,5	$85,62^{-4}$	$80,03^{-4}$	$+ 5,59^{-4}$

Per il solfato di bario non abbiamo avuto alcun aumento sensibile della conducibilità.

Bologna — Istituto di chimica farmaceutica.

Un caso speciale di racemia.

Nota di M. PADOA e G. ROTONDI.

(Giunta l'8 agosto 1914)

È noto che le miscele di antipodi ottici possono dar luogo alla formazione di corpi racemici o di cristalli misti o di conglomerati. La distinzione fra i vari casi è possibile, come insegnò sopratutto Roozeboom (¹), applicando la teoria degli equilibri eterogenei, e massime coll'esame delle curve di congelamento. È necessario poi rilevare che il comportamento scambievole degli antipodi ottici varia a seconda delle temperature, essendo possibile soltanto in un dato intervallo l'esistenza di una delle dette tre forme di miscele inattive. Nelle sue considerazioni teoriche il Roozeboom non tenne conto però dei casi di polimorfismo con modificazioni labili; e poichè oggigiorno si può dire, grazie agli studi di Tammann, che quasi per tutti i corpi è possibile il verificarsi di tali condizioni, così abbiamo creduto interessante dimostrare con un esempio pratico quale influenza possono esercitare e quali complicazioni produrre nella caratterizzazione delle miscele inattive.

Uno di noi (²) ebbe occasione di notare che la bromocanfora può cristallizzare in due forme di cui una labile con un punto di fusione difficilmente osservabile a 45°, ed una stabile che fonde a 75°. Naturalmente, tanto la d-bromocanfora come la l-bromocanfora si comportano, da questo punto di vista, allo stesso modo (³).

(¹) Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXVIII, 494.

(²) M. Padoa, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, 1904, I, 723; 1904, II, 31.

(³) Si noti che, bromurando la canfora, il bromo va a sostituire un idrogeno del CH_3 vicino al CO, e dà origine così ad un atomo di carbonio asimmetrico. Se tale trasformazione accadesse in una molecola inattiva, si otterrebbe certamente un racemo: ma si potrebbe anche pensare che, ad esempio, dalla d-canfora si ottenesse un racemo parziale, cioè una miscela di due bromocanfore isomere in conseguenza del nuovo atomo di carbonio asimmetrico a cui si dà origine colla bromurazione, miscela che sarebbe pur sempre attiva a causa dell'attività preesistente. In tal caso le due bromocanfore sarebbero due racemi parziali: ed il sistema di cui intendiamo esporre le particolarità, sarebbe quaternario, anzichè binario. Senonchè vi sono già dei fatti che fanno pensare che nel nostro caso si debba verificare una specie di sintesi asimmetrica, e che quindi il sistema asimmetrico preesistente determini l'orientazione dei gruppi legati al nuovo atomo asim-

Se si determinano i punti di congelamento, labili e stabili, di varie miscele di d- e l-bromocanfora [1], si osserva che ad una determinata concentrazione avviene una inversione di termini, nel senso che la forma stabile diventa labile, e viceversa. Indicando con I la forma della d-bromocanfora pura che fonde a 75°, e con II la forma che fonde a 45°, si hanno i dati seguenti per le miscele dal 100 % al 50 % (era inutile di proseguire più oltre, essendo tutte le curve, in simili casi, simmetriche):

Bromocanfora %	Punto di fusione I.	Punto di fusione II.	Punto di trasformazione
100	75°	45°	—
90	70	46	—
80	66	48	—
70	57 5	47,5	—
60	51	49,5	—
55	labile	50	46°
50	labile	50,5	44

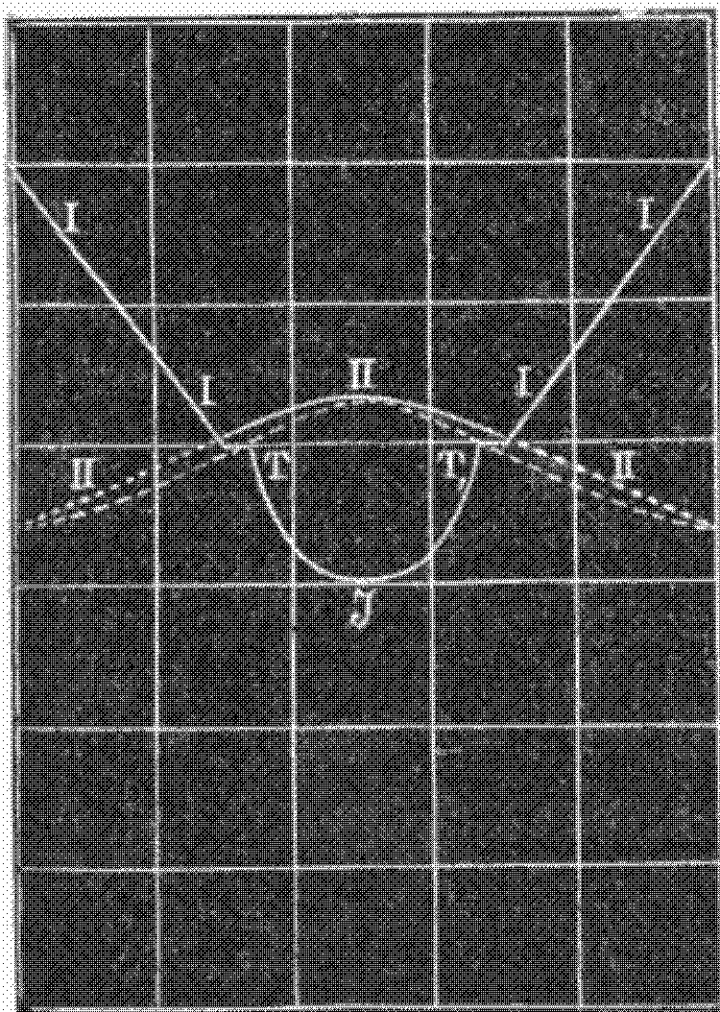
Le due ultime cifre dell'ultima colonna indicano i punti di trasformazione delle due modificazioni cristalline allo stato solido. Se si rappresentano in un diagramma le curve di congelamento e di trasformazione derivanti dalle osservazioni su riportate, si ottiene uno schema del tipo rappresentato dalla figura [2]. Le I I sono le curve di congelamento delle forme I, la II II è la curva continua di congelamento delle forme II; la T J T' è la curva di trasformazione. Il significato di questo diagramma è ambiguo; infatti, se si considerano i soli tratti stabili delle curve di congelamento (I II I), sembra che si possa concludere per la formazione di un composto racemico. Ma se si pon mente alla intera curva II II, si può credere che si abbiano soltanto cristalli misti in tutti i rapporti tra le forme labili;

---

metrico formato, così le nostre due bromocanfore sarebbero semplicemente due veri antipodi ottici. Citeremo, a conforto del nostro modo di vedere, il fatto che l'aggiunta fatta per sintesi di un atomo di carbonio nella molecola del mannosio, dà origine ad un nuovo atomo asimmetrico dello stesso segno dei preesistenti (E. Fischer).

[1] La l-bromocanfora venne preparata bromurando la l-canfora gentilmente inviataci dalla Casa Schimmel di Miltitz.

[2] Per maggiore chiarezza, anzichè rappresentare esattamente il diagramma risultante dai dati precedenti, abbiamo esagerato le dimensioni di alcuni tratti di curva.

per le forme stabili le curve di congelamento e di trasformazione non permettevano di giudicare dell'esistenza, o meno, di cristalli misti, senza l'ausilio di ulteriori esperienze; per chiarire questi fatti abbiamo creduto conveniente di ricercare la composizione delle fasi

solide che si separano lungo le varie curve di congelamento. Questo si può fare notoriamente separando una certa quantità di cristalli da una miscela fusa, a mezzo dell'apparecchio di van Bijlert, e calcolando la quantità dell'acqua madre dalla quantità di un terzo corpo facilmente dosabile, introdotto come impurità nota nelle miscele. Come terzo corpo abbiamo scelto l'iodio, dopo aver verificato che esso non dà soluzioni solide con la bromocanfora. Le seguenti esperienze crioscopiche lo dimostrano:

Naftalina in d-bromocanfora.

Concentrazione	Abbassamento	Costante (K)
1,1	1°.02	119,2
2,089	1, 93	118,3
3,079	2, 78	118.5

Iodio in d-bromocanfora.

		Peso molecolare
0,807	0°,425	249
1,987	0, 935	253
3,076	1, 43	254
		(I_2 = 254)

I pesi molecolari dell'iodio risultano, come si vede, normali, e però non ha luogo formazione di soluzioni solide. Ciò posto, abbiamo eseguito le due determinazioni seguenti, che risguardano punti delle curve I I.

I.

Miscela iniziale gr. 8,0000 (15 % di l-bromocanfora)
Iodio . . . . » 0,2018
Cristalli separati » 0,7701
» » : loro contenuto in iodio gr. 0,0005
Acqua madre. . . . . » 0,0200
Potere rotatorio dei cristalli separati . $(\alpha)_D = 132°$
» » della bromocanfora pura $(\alpha)_D = 133°$.

Tanto il contenuto minimo di iodio quanto il potere rotatorio stanno a dimostrare che si separa il solvente puro (d-bromocanfora).

II.

Miscela iniziale gr. 8,5918 (30 % di l-bromocanfora).
Iodio . . . . » 0.0970
Cristalli separati » 0,6470
» » : loro contenuto in iodio gr. 0,0048
Acqua madre . . . . » 0,4277
Potere rotatorio dei cristalli separati . . $(\alpha)_D = 75°$
» » calcolato [1] . . . . . . $(\alpha)_D = 80°$.

L'esperienza dimostra che realmente si separa solvente puro; la non perfetta coincidenza fra il potere rotatorio calcolato e quello trovato, dipende dal fatto che una certa quantità di iodio volatilizza durante l'operazione, e quindi la cifra trovata per l'acqua madre è un po' troppo bassa, e però un po' troppo alto il valore del potere rotatorio che da essa si calcola.

[1] Dalla quantità d'acqua madre, ammettendo che si separi solvente puro.

Ritenendo sufficienti queste due determinazioni per giudicare che lungo le curve I 1 si separano i solventi puri, passammo ad esaminare il tratto stabile della curva Ii II; ad un punto di essa si riferisce la determinazione seguente:

III.

Miscela iniziale gr. 9,0000 (l-bromocanfora 44,8 %)
Iodio . . . . » 0,0926
Cristalli separati » 3,3827
» » : loro contenuto in iodio gr. 0,0142
Acqua madre . . . . » 1,3825
Potere rotatorio dei cristalli separati . $(\alpha)_D = 13^0$
Composizione dei cristalli separati (dal
potere rotatorio). 44,87
Composizione dei cristalli, dedotta l'acqua
madre 14,98

Dunque da una miscela della concentrazione 44,80 % si separano dei cristalli al 44,98 %, cioè quasi della stessa composizione del liquido. Ne segue che la curva coniugata alla II II le è quasi aderente; secondo richiede la teoria, la curva di trasformazione T J T' incontrerà tale curva coniugata nei punti multipli T, T', in cui essa cessa di essere stabile, per divenire labile.

Dal complesso di quanto abbiamo esposto si può ora comprendere come si comporti col raffreddamento una miscela fusa. Per le miscele che contengono più del 58 % circa di d-bromocanfora, e per quelle che contengono più del 58 % circa di l-bromocanfora, si ha un primo punto di congelamento, con separazione di solvente puro.

Continuando a raffreddare, si arriverà alle dette composizioni limite, oltre le quali compare la forma II. A questo punto, tutta la massa solidifica e si separerà solvente puro lungo la curva T J T', finchè si arriverà al conglomerato inattivo J, che possiede il punto di trasformazione più basso. Al di sotto delle curve II e T J T', sono dunque stabili soltanto conglomerati delle due bromocanfore. I punti di congelamento II si possono osservare, ma sono labili. Le miscele fuse che contengono meno del 58 % di d-bromocanfora e meno del 58 % di l-bromocanfora cristallizzano nella forma II; continuando il raffreddamento, si trasformano in conglomerati. Le forme Ii hanno

dunque un piccolo campo di stabilità limitato dalle curve II II e T J T'.

Per ciò che riguarda la diagnosi della racemia, si può ammettere che esista il composto racemico, a temperature comprese fra 44° e 50°,5; al di sotto, esso si scinderà in conglomerati inattivi; è noto il caso studiato da vant' Hoff [1], del racemato sodico ammonico che è stabile cristallizzato con acqua sopra 27°. e si trasforma, al di sotto di questa temperatura, in un conglomerato inattivo anidro. Il caso di miscele binarie che si trasformino analogamente, quantunque previsto dalla teoria, non venne finora, per quanto sappiamo, realizzato sperimentalmente.

Si noti che nel nostro caso il composto racemico dovrebbe poi dare soluzioni solide, in tutti i rapporti. per quanto in gran parte instabili, coi componenti attivi. Anche tale possibilità non è bene accertata: venne soltanto ammessa in un caso da Adriani [2]; tuttavia il comportamento delle leghe metalliche nelle quali più volte fu riscontrata: la formazione di cristalli misti fra un composto ed i componenti. rende assai verosimile questa ipotesi.

Bologna — Istituto di Chimica generale.

Introduzione del nucleo guanidinico nella molecola dei polipeptidi. Nota I. del Dott. ANTONINO CLEMENTI.

Giunta il 15 ottobre 1914.

Sintesi della guanidoglicilglicina. [3]

L'importanza chimico-fisiologica della guanidina scaturisce dalle seguenti considerazioni: l'intima parentela chimica tra guanidina e urea: la presenza del nucleo guanidinico nella molecola della creatina e creatinina [4]; la partecipazione del nucleo guanidinico alla

(1) Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 173-174: XVII, 49.

(2) Ibidem, XXXIII, 468.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisiologia della Università di Heidelberg, diretto dal Prof. Albrecht Kossel.

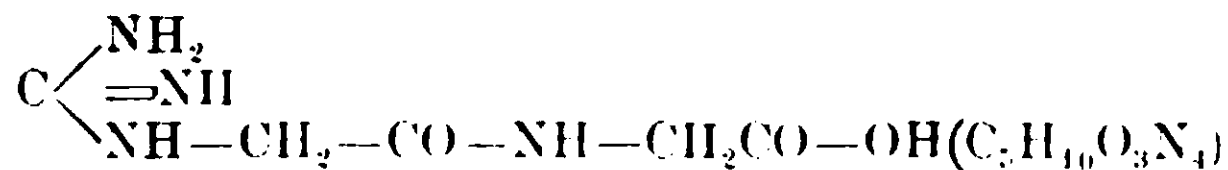
(4) A. Strecker, Zeitschr. f. Chemie, 318 (1869): Iahresberichte uber dio Forschritte der Chemie, 686 (1868).

costituzione della molecola proteica stessa [1]: la formazione di urea da quest'ultimo per l'azione idrolizzante di un fermento imidolitico, l'arginasi, sulla molecola di arginina in vitro [2] e nel fegato dei mammiferi, anfibii e pesci [3].

Apparisce così evidente l'interesse chimico e fisiologico che presenterebbero polipeptidi di aminoacidi, che possiedono il nucleo guanidinico. Tali sarebbero i polipeptidi dell'arginina se non fossero finora falliti i tentativi fatti anche da E. Fischer [4] di preparare il dipeptide di questo diamino-acido. l'arginil-arginina. che pure come è stato dimostrato dalle ricerche di Kossel [5] esiste in natura nella molecola delle protamine.

Un procedimento, per giungere alla preparazione di guanido-polipeptidi più semplici, e che io mi riserbo di applicare in seguito per la soluzione della questione suaccennata, è quello di legar il nucleo guanidinico agli aminoacidi, dopo di averli uniti in catena polipeptidica.

Le presenti ricerche eseguite sulla glicilglicina mi hanno dato un risultato positivo e mi hanno condotto già alla sintesi del guanido polipeptide più semplice la guanido-glicil-glicina o glicociamilglicina, risultante di una molecola di glicociamina e una di glicocolla e avente la formula di struttura seguente:

$$C\begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH-CH_2-CO-NH-CH_2CO-OH \end{cases}(C_5H_{10}O_3N_4)$$

La glicociamina, come è noto, rappresenta secondo Jaffè [6] una sostanza madre della creatina avendo egli ottenuto per introduzione di glicociamina nell'organismo un'aumento di escrezione di creatina; da qui, l'interesse fisiologico di questo nuovo dipeptide.

Per la sintesi della guanidoglicilglicina io ho seguito nelle linee

(1) E. Schulze und Winterstein, Zeitschr f. physiol. Chemie, *26*. I, (1898) *34*, 120 (1901).

(2) A. Kossel und H. D. Dakin. Zeitschr. f. physiol. Chemie. *41*. 321, (1904) *42*, 181 (1904).

(3) A. Clementi, IX.ieme Kongrès internationai des Phisiologistes. Groningue, 2-6 Septembre 1913.

(4) E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine S. Springer, Berlin 1906.

(5) A. Kossel und Weiss., Sitzungsbericht d. Heidelberger Akad. d. Wissensch. 2 Okt. 1912. A. Kossel. Sitzungsbericht d. Heidelberger Akad. d. Wissensch, Math-naturw. klasse 7 Abr. 1913.

(6) Jaffè. Zeitschr f. Physiol chemie 48, 430 (1903).

fondamentali il procedimento che si segue per le sintesi della creatina e della glicociamina sostituendo alla sarcosina, rispettivamente glicocolla. la glicil-glicina, cioè ho fatto reagire in mezzo basico la glicilglicina e la cianamide in quantità proporzionale ai loro pesi molecolari.

Sperimentalmente ho così proceduto.

Gr. 1,13 di glicilglicina preparata secondo il metodo di E. Fischer [1] vennero sciolti in pochissima quantità di acqua distillata; a questo si aggiunsero gr. 0,36 di cianamide e poche goccie di ammoniaca e si lasciarono a temperatura ordinaria. Già dopo 4-5 giorni, si poteva riconoscere la formazione di piccoli cristalli, dopo 10 giorni si era separata una massa considerevole di cristalli bianchi che al microscopio si presentavano come bellissimi aghi.

La massa cristallina venne filtrata ripetutamente lavata con alcool ed etere e finalmente seccata al vuoto su acido solforico.

I cristalli così trattati sono insolubili in alcool ed etere, difficilmente solubili in acqua; non possiedono punto di fusione. A 218-220° si imbruniscono e a circa 235° dopo annerimento si scompongono.

La prova del biureto e del nitroprussiato di sodio sono negative. L'identificazione della sostanza come glicociamilglicina, è data dai risultati seguenti della microanalisi elementare eseguita secondo il metodo nuovissimo di Pregl, che come è noto permette di lavorare con mgr. della sostanza da esaminare.

Per l'analisi la sostanza fu lasciata 24 ore nel vuoto su H^2SO^4.

I risultati della micro-analisi elementare sono stati i seguenti:

1°) 4,180 mgr. contenevano 0,020 mgr. di ceneri e diedero 5,255 mgr. di CO^2 e 2,145 mgr. di H_2O.

Ottenuto	Calcolato per $C_5H_{10}O_3N_4$
C = 34,45 %	C = 34,46 %
H = 5,77 %	H = 5,97 %

2°) 3,256 mgr. diedero 0,925 cmc di N. (738 m. 22°).

Ottenuto	Calcolato per $C_5H_{10}O_3N_4$
N = 31,92 %	N. 32,17 %

La sostanza quindi corrisponde alla formola $C_5H_{10}O_3N_4$ della guanido-glicilglicina o glicociamilglicina.

[1] E. Fischer (loc. cit.).

Mi riserbo lo studio chimico-biologico diffuso della guanidoglicilglicina e spero di riuscire applicando analogo procedimento alla sintesi di altri guanidopolipeptidi primo fra tutti della guanidogliciltirosina, che presenterebbe marcato interesse fisiologico.

Heidelberg — Istituto di Fisiologia dell'Università.

Ossidazioni con bromo sotto l'azione della luce.

Nota di R. CIUSA e di A. PIERGALLINI.

(Giunta il 5 ottobre 1914).

H. S. Pechmann ([1]) per ossidazione con acqua di bromo alla luce ottenne l'acetilproponile; recentemente G. Ciamician e P. Silber ([2]) e R. Ciusa e A. Milani ([3]) si servirono della stessa reazione per trasformare il dimetilglicole in diacetile. Pechmann nel suo lavoro accenna inoltre che anche l'ac. tartarico e l'idrobenzoino si comportano analogamente: a noi parve perciò non privo di interesse riprendere lo studio della reazione estendendola ad altri corpi ossidrilati ([4]).

Come era da prevedersi, e come è già noto in parte anche per le ricerche analoghe di Beranth ([5]), la luce ha un'influenza notevolissima sull'andamento della reazione, nel senso che al buio il bromo non ha alcuna azione, oppure la ha assai piccola.

Per l'acido citrico si ha che la formazione del pentabromoacetone al buio avviene in piccolissima quantità e solo dopo un certo tempo, mentre avviene istantaneamente appena si fa arrivare un raggio di luce solare nel miscuglio della reazione (vedi più avanti).

In tutti i casi il bromo fu fatto agire in soluzione acquosa in bottiglie di vetro bianco chiuse con tappo smerigliato: contemporaneamente si è fatto sempre la prova al buio mettendo accanto al recipiente di vetro bianco un altro identico coperto di carta nera.

Le esperienze furono eseguite nei mesi di giugno e luglio.

Acido lattico. — Gr. 9 di ac. lattico (una mol.) sciolti in 640 cc.

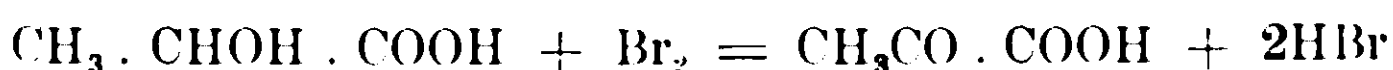
([1]) H. v. Pechmann. Berichte XXIII 2427.
([2]) Rend. R. Acc. Lincei, XX, I, 716.
([3]) Rend. R. Acc. Lincei, XXII, II, 684; Gazz. Chim. nota precedente.
([4]) Vedi R. Ciusa e A. Milani, loc. cit., pag. 682.
([5]) Liebig. Ann. 382. 222.

d'acqua di bromo al 2,5 % (una mol.) furono esposti alla luce per una giornata. Al miscuglio della reazione, leggermente giallognolo per il bromo ancora presente, si aggiunge successivamente anidride solforosa, acetato sodico e fenilidrazina: precipitò immediatamente il fenilidrazone dell'acido pirurico. Cristallizzato dall'alcool fonde a 182-183°.

Gr. 0,1610 di sostanza diedero 23,1 ccm. N a 17 ed a 758 mm.

$CH_3 . C(:N_2HC_6H_5)$ COOH Calc. N: 15,73; Trov. N: 16,07

L'acido lattico viene ossidato quindi dal bromo alla luce secondo l'equazione

$$CH_3 . CHOH . COOH + Br_2 = CH_3CO . COOH + 2HBr$$

In una seconda esperienza gr. 24,5 di acido lattico furono sciolti in 1900 ccm. d'acqua di bromo al 2,5 % ed il miscuglio esposto alla luce.

Dopo 24 ore si prelevarono 100 ccm. (corrispondenti a gr. 1.34 di acido lattico) e si precipita l'acido pirurico formatosi sotto forma di idrazone. Il precipitato lavato e seccato su acido solforico pesava gr. 0,5 invece di gr. 2.17: ossia acido lattico ossidato ad acido pirurico il 23,0 %. Dopo altre 24 ore si prelevarono altri 100 ccm. ed il fenilidrazone dell'acido pirurico ottenuto dopo il solito trattamento pesava gr. 0,75, ciò che corrisponde all'ossidazione del 34,56 % di acido lattico impiegato: il liquido della reazione era completamente scolorato e non conteneva più bromo.

La prova fu ripetuta al buio, esponendo alla luce del sole l'acido lattico (una mol.) sciolto nell'acqua di bromo (una mol.) in una boccia coperta da carta nera. Dopo 30 ore di esposizione, il miscuglio della reazione trattato come sopra non dà con fenilidrazone alcun precipitato.

Acido tartarico. — gr. 24 di acido tartarico (una mol.) sciolti in 50 ccm. di acqua di bromo al 2 ½ % (2 mol.) furono esposti alla luce per 5 ore: si notò sviluppo di gas.

Allontanato l'eccesso di bromo con SO_2, dopo un' aggiunta di acetato sodico si ebbe con fenilidrazina un precipitato giallo-aranciato voluminoso. Questo precipitato venne messo a digerire a 50-60° con alcool: una piccola parte rimase indisciolta.

Dalla soluzione cristallizza per raffreddamento il diidrazone dell'acido formilgliossilico fondente a 209°.

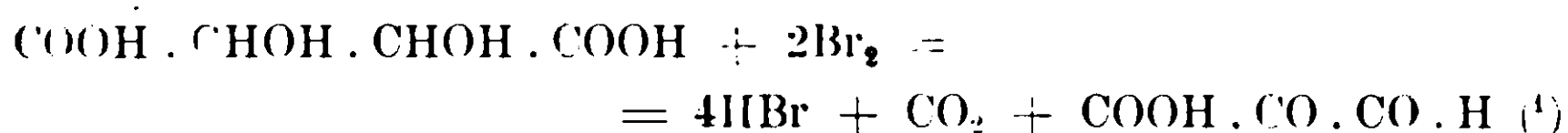
Gr. 0,1462 di sostanza diedero 26,4 ccm. di N misurato a 27° ed a 762 mm.

$COOH . C(:N_2HC_6H_5) . C(:N_2HC_6H_5)H$ Calc. N: 19,85; Trov. N 19,88

La parte rimasta indisciolta è il sale sodico del diidrazone dell'acido formilgiossilico formatosi evidentemente per azione dell'eccesso di acetato sodico. Sciolto in acqua fornì per aggiunta di acido solforico diluito l'acido libero fondente a 209°.

In una seconda esperienza furono esposte due bottiglie contenenti ciascuna 12 gr. di acido tartarico (una mol.) sciolti in 1000 cc. di acqua di bromo al 2,5 % (2 mol.): una delle bottiglie era coperta di carta nera. Dal liquido che subì l'azione della luce si ebbe dopo il solito trattamento un precipitato giallo del diidrazone dell'acido formilgliossilico pesante gr. 5. Non si ebbe invece alcun precipitato dal liquido al buio.

Alla luce il bromo in soluzione acquosa ossida quindi l'acido tartarico ad acido formigliossilico con eliminazione di anidride carbonica.

$$COOH . CHOH . CHOH . COOH + 2Br_2 =$$
$$= 4HBr + CO_2 + COOH . CO . CO . H \text{ (1)}$$

Anche G. Ciamician e P. Silber ottengono nell'autossidazione dell'acido tartarico alla luce dopo trattamento con fenilidrazina la stessa sostanza (2). Non siamo invece riusciti ad avere neanche in piccola quantità l'idrazone dell'acido gliossilico che, secondo Benrath (3) si ottiene in grande quantità per ossidazione fotochimica dell'acido tartarico con bromo. La differenza è dovuta certamente alla differente durata dell'esposizione.

Acido mandelico. — Gr. 17 di acido mandelico (una mol.) sciolta in 720 cc. di acqua di bromo al 2,5 % (una mol.) furono esposti alla luce. Dopo circa 6 ore tutto il bromo era scomparso. Aprendo la bottiglia si notò pressione gassosa ed odore di aldeide benzoica. Il liquido per raffreddamento lasciò depositare una sostanza cristallina bianca fondente a 121°: *acido benzoico.*

Il liquido filtrato dall'acido benzoico fu trattato con acetato so–

(1) L'emialdeide dell'acido tartronico, come anche l'acido ossiprurico, possono dar luogo con fenilidrazina allo stesso osazone da noi ottenuto.

(2) Berichte, XLVI. 1558.

(3) Loc. cit.

dico ed acetato di fenilidrazina, col che si ottenne un abbondante precipitato giallognolo: il precipitato filtrato e lavato fu fatto digerire con carbonato sodico.

La parte indisciolta era formata dal fenilidrazone della benzaldeide (fototropo, P.F. 153°). Dal liquido filtrato si ebbe per aggiunta di acido solforico diluito un precipitato giallognolo, che cristallizzato dall'alcool puro fonde a 176° come il fenilidrazone dell'acido fenilgliossilico.

Gr. 0,1432 di sostanza diedero 15 ccm. di N misurati a 23° ed a 760 mm.

$C_6H_5C(:N_2HC_6H_5)COOH$ Calc. N: 11,66; Trov. N: 11,80

In una seconda esperienza si esposero alla luce due bottiglie contenenti ciascuna gr. 43 di acido mandelico (una mol.) sciolti in 1950 cc. di acqua di bromo al 2,5 % (una mol.).

Una bottiglia era coperta con carta nera. Dopo 5 ore d' insolazione i due liquidi furono sottoposti allo stesso trattamento. Dalla prova al buio si ebbe pochissimo acido benzoico (quantità non pesabile), gr. 8,25 di fenilidrazone della benzaldeide e gr. 8,75 di fenilidrazone dell'acido fenilgliossilico. Da quella alla luce si ebbero invece 12 gr. di acido benzoico, gr. 6 di fenilidrazone della benzaldeide e gr. 14 di fenilidrazone dell'acido fenilgliossilico.

Prodotto ottenuto	alla luce	al buio
Acido benzoico	gr. 12	piccola quantità
Benzalfenilidrazone	» 6	8,25
Fenilidrazone dell'acido fenilgliossilico	» 14	8,75

L'influenza della luce nell'azione ossidante del bromo è evidente: l'acido mandelico per azione del bromo in soluzione acquosa vien ossidato ad acido fenilgliossilico alla luce più che al buio: alla luce è pure assai più intensa l'eliminazione dell'anidride carbonica dell'acido fenilgliossilico, e l'ossidazione dell'aldeide così formatasi ad acido benzoico.

Glicerina. — Gr. 15 di glicerina (una mol.) scioli in 1000 ccm. di acqua di bromo al 2,5 % (una mol.) furono esposti alla luce per 5 ore. Il liquido trattato prima con anidride solforosa e successivamente con acetato sodico ed acetato di fenilidrazina diede un precipitato giallo arancio, che fu cristallizzato da un miscuglio di ligroina e

benzolo. Il punto di fusione e l'analisi dimostrano trattarsi dell'osazone del gliceroso.

Gr. 0,3656 di sostanza diedero 68 cc. di N misurati a 23° ed a 756 mm.

$C_{15}H_{16}ON_4$ Calc. N: 20 89; Trov. N: 20,85

Fonde a 134°.

Dalla prova al buio non si ebbe alcun precipitato con acetato di fenilidrazina

La glicerina vien quindi ossidata sotto l'azione della luce dal bromo in soluzione acquosa a gliceroso.

Va da se che prima dell'aggiunta del fenilidrazina, il miscuglio che aveva subito l'azione della luce dà tutte le reazioni degli zuccheri.

Mannite. Gr. 14,2 di mannite (una mol.) sciolti in 500 cc. di acqua di bromo al 2,5 °/₀ (una mol.) furono esposti alla luce per 7 ore.

Allontanato il bromo in eccesso con anidride solforosa si aggiunge acetato sodico ed acetato di fenilidrazina.

Dal miscuglio della reazione tenuto a b. m. si separò lentamente una sostanza giallognola che seccata su acido solforico e cristallizzata dall'alcool fuse a 205-206° come il glucosazone.

Gr. 0,1492 di sost. diedero 20,6 cc. di N. a 22° ed a 763,5 mm.

$C_{18}H_{22}O_4N_4$ Calc. N. 15,64; Trov. N: 15,70

Anche dalla prova al buio si ottenne un liquido che come quello che aveva subito l'azione della luce, mostra, dopo l'aggiunta di anidride solforosa e neutralizzazione con alcali, la reazione degli zuccheri ma in grado minore. Dal liquido esposto alla luce si ebbero gr. 0.7 di osazone, dalla prova al buio gr. 0.15.

Acido citrico. — Secondo Cloëz [1] il bromo non agisce sull'acido citrico anche dopo una insolazione di parecchi mesi. Il cloro invece fatto passare sulla soluzione acquosa d'acido citrico alla luce diretta del sole dà origine a percloroacetone. Come abbiamo trovato anche noi, contrariamente alle affermazioni di Cloëz e di Benrath, il bromo agisce in modo analogo.

Gr. 30 di acido citrico (una mol.) vennero sciolti in 1000 cc. di acqua di bromo al 2,5 °/₀ (una mol.). La soluzione appena colpita da

[1] J. 1861, 370, vedi anche Benrath, loc. cit.

un raggio di sole s'intorbida immediatamente per la formazione di un composto cristallino bianco.

Dopo 24 ore si allontanò il bromo con anidride solforosa ed i cristalli filtrati furono cristallizzati ripetutamente dall'alcool leggermente diluito 80-85 %.

All'analisi si ebbero dei numeri che concordano con quelli richiesti dal pentabromoacetone.

Gr. 0,1652 di sostanza diedero gr. 0,3450 di bromuro d'argento

C_3HOBr_5 Calc. Br: 88,29; Trov. 88,87

Fonde a 75°: il perbromo acetone fonde a 110°.

Se la soluzione dell'acido citrico in acqua di bromo si prepara e si conserva al buio non si ha alcuna azione: basta però esporre alla luce diretta del sole tale soluzione perchè si abbia immediatamente la precipitazione del pentabromo acetone. Solamente dopo molto tempo (due mesi circa) cominciano a separarsi anche dalla soluzione tenuta al buio dei cristalli di pentabromoacetone.

Queste ricerche saranno continuate.

Bologna — Istituto di Chimica generale dell R. Università

Sopra un pentaossi-flavone.

Nota di G. BARGELLINI e LYDIA MONTI.

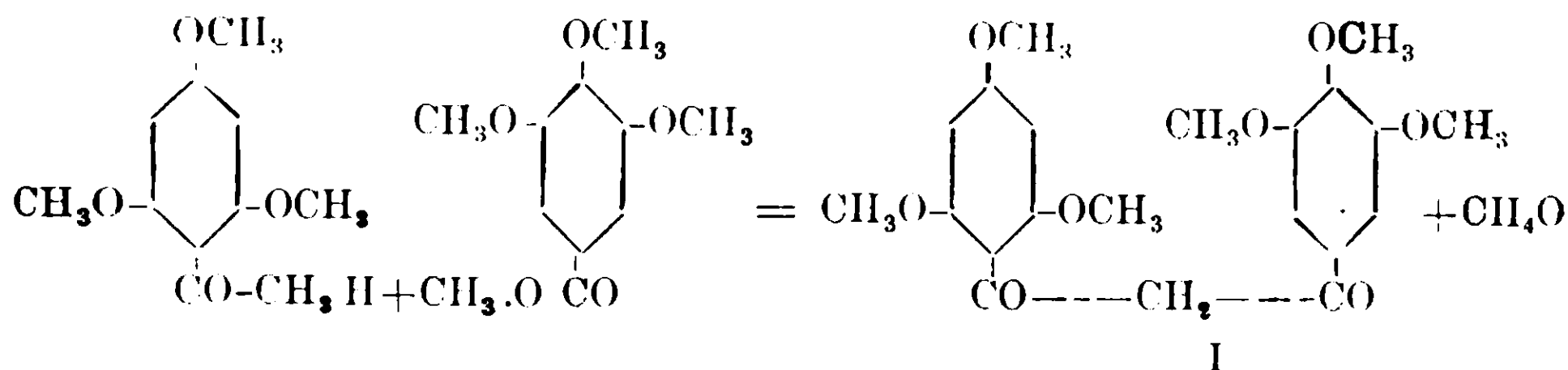
(Giunta l'11 Agosto 1914).

Dopo le ricerche eseguite intorno alla trasformazione dei calconi in idrocalconi, abbiamo cominciato a fare tentativi per trasformare i flavoni in flavanoni.

Abbiamo eseguite le prime esperienze col 1-3-3'-4'-5'-pentaossi-flavone (formola II) che abbiamo preparato col metodo classico di v. Kostanecki per la sintesi dei flavoni.

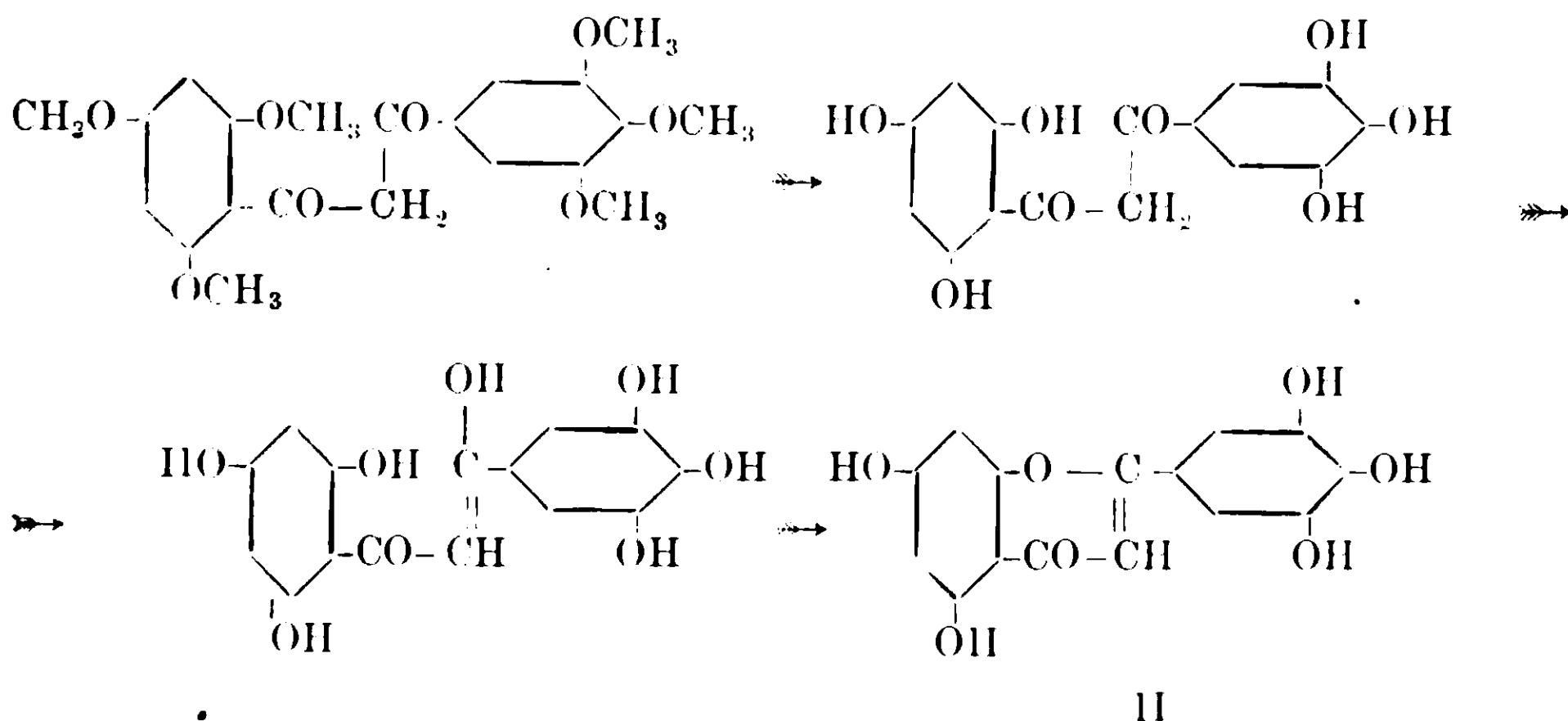
Per condensazione del 2-4-6-trimetossi-acetofenone coll'etere metilico dell'acido trimetil-gallico, in presenza di sodio metallico, si ha il 2-4-6-3'-4'-5'-esametossi-benzoil-acetofenone (formula I) secondo lo schema :

$$(CH_3O)_3C_6H_2-CO-CH_2H + CH_3O.CO-C_6H_2(OCH_3)_3 = (CH_3O)_3C_6H_2-CO-CH_2-CO-C_6H_2(OCH_3)_3 + CH_4O$$

I

Facendo bollire questo con acido iodidrico, i gruppi metilici vengono eliminati e l'esaossi-benzoil-acetofenone che si dovrebbe formare, reagisce subito nella sua forma enolica, perdendo acqua e dando origine al 1-3-3'-4'-5'-pentaossi-flavone:

$$(CH_3O)_3C_6H_2-CO-CH_2-CO-C_6H_2(OCH_3)_3 \rightarrow (HO)_3C_6H_2-CO-CH_2-CO-C_6H_2(OH)_3 \rightarrow$$

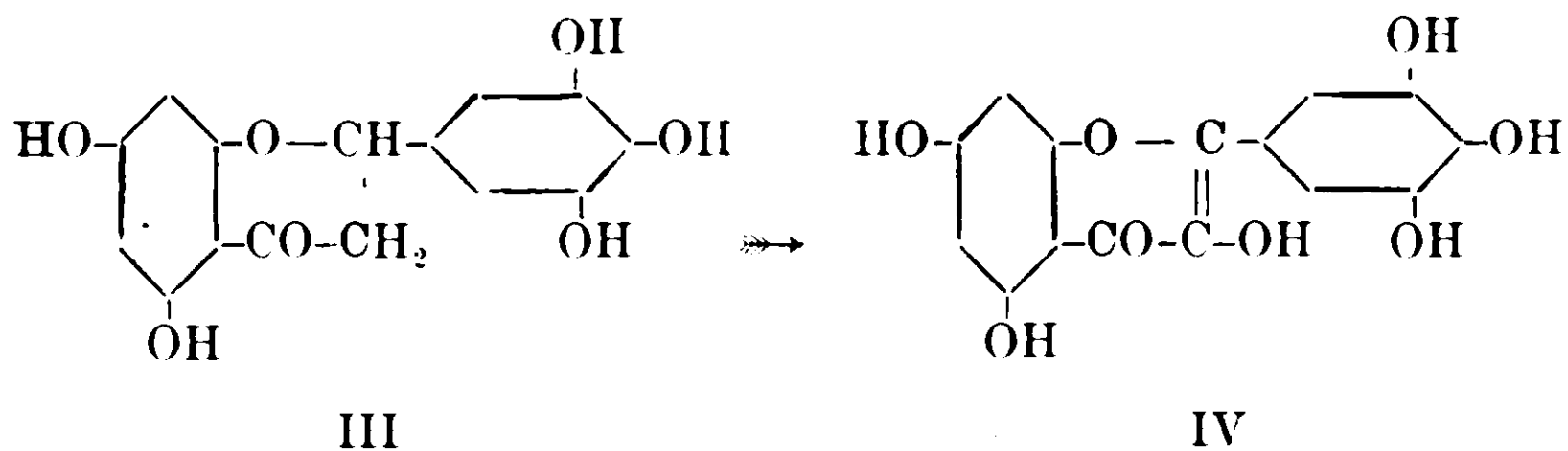
$$\rightarrow (HO)_3C_6H_2-CO-CH=C(OH)-C_6H_2(OH)_3 \rightarrow (HO)_2C_6H_2\langle{}^{O-C-}_{CO-CH}\rangle-C_6H_2(OH)_3$$

II

Abbiamo preparato questo flavone con l'intenzione di adoprarlo per trovare un metodo generale per trasformare i flavoni in flavanoni: siccome poi è noto un metodo per ottenere i flavonoli dai flavanoni, nostro scopo ultimo era di trovare una via per passare dai flavoni ai flavonoli.

Nel nostro caso speciale, tentammo di addizionare idrogeno al doppio legame del 1-3-3'-4'-5'-pentaossi-flavone della formola II per trasformarlo nel flavanone della formola III. Da questo coll'acido nitroso col metodo di v. Kostanecki, si sarebbe dovuto avere il flavonolo corrispondente (formula IV) che dovrebbe essere identico alla Miricetina [1]:

[1] La Miricetina è la sostanza colorante gialla che è contenuta nelle corteccie della Myrica nagi, nel Sommacco siciliano (Rhus coriaria) e in altre piante. Perkin attribuì alla Miricetina la formula IV perchè osservò che, fusa con alcali, si scinde in floroglucina e acido gallico.

```
                    OH                                          OH
                     |                                           |
HO-/\-O-CH-<      >-OH             HO-/\-O - C-<      >-OH
   |  |                                |  |     ||
   \/-CO-CH2         OH    →→          \/-CO-C-OH       OH
    |                                   |
   OH                                  OH
```

III   IV

Col flavone da noi preparato e col suo acetil-derivato abbiamo fatte alcune esperienze per eseguire la idrogenazione del doppio legame con idrogeno in presenza di nero di palladio, sotto leggera pressione, cioè nelle stesse condizioni in cui i calconi (come noi abbiamo dimostrato) si possono facilmente trasformare in idrocalconi. Ma abbiamo sempre ricavato il flavone o i suoi derivati inalterati.

Prove di confronto fatte con altri flavoni, con i loro derivati acetilici o con i loro eteri metilici, ci hanno dato egualmente risultati negativi [1]

Il doppio legame del cromoforo —CO—CH=C— quando è ciclostatico, come nel caso dei flavoni, non si può dunque idrogenare nelle condizioni sperimentali in cui si idrogena invece facilmente quando è streptostatico, com'è nel caso dei calconi e del diossi-benzalcumarone.

Sebbene queste nostre esperienze abbiano avuto per ora un resultato negativo, noi non abbandoniamo l'idea di trovare le condizioni opportune per compiere tale idrogenazione: adoprando come catalizzatore il cloruro di palladio, oppure operando con idrogeno sotto una pressione maggiore, oppure anche sperimentando con altri mezzi riducenti, speriamo di poter raggiungere lo scopo che ci siamo proposti, cioè la trasformazione dei flavoni in flavanoni e quindi in flavonoli: nel caso speciale del pentaossi-flavone che descriviamo in questa Nota, speriamo di poterlo trasformare nel flavonolo corrispondente, la Miricetina.

Contemporaneamente ci occuperemo di preparare una certa quantità di aldeide trimetil-gallica che è il prodotto necessario per compiere la sintesi della Miricetina, seguendo la via insegnata da v. Ko-

(1) Precisamente abbiamo fatte esperienze col 2-3-dimetossi-flavone, preparato nel modo indicato da Reigrodski e Tambor (B., *43*, 1964) coll'**A**pigenina (ricavata dalla Apiina fornitaci da Schuchardt) col suo derivato triacetilico e col suo etere dimetilico.

stanecki, l'unica che per ora si conosce per arrivare ai flavonoli. Condensando l'aldeide trimetil-gallica col 2-ossi-4-6-dimetossiacetofenone, si avrà un calcone che per azione dell'acido solforico o cloridrico dovrà dare il flavanone per trasposizione molecolare. Dal flavanone con acido nitroso si avrà il flavonolo corrispondente, cioè l'etere penta-metilico della Miricetina.

Ma poichè la preparazione dell'aldeide trimetil-gallica non è molto facile e porta via molto tempo, pubblichiamo intanto le notizie riguardanti il 1-3-3'-4'-5'-pentaossi-flavone, che ci è servito per fare le prime ricerche per trovare un nuovo metodo di preparazione dei flavonoli.

PARTE SPERIMENTALE.

2-4-6-3'-4'-5'-esametossi-benzoil-acetofenone- (*formula I*). — Si mescolano insieme gr. 2,2 (1 mol.) di 2-4-6-trimetossi-acetofenone, gr. 6,5 (3 mol.) di etere metilico dell'acido trimetil-gallico e gr. 0,45 (2 at.) di sodio metallico in piccoli granuli. La mescolanza si riscalda a bagno di paraffina per un'ora, mantenendo la temperatura a circa 140°. Il sodio si discioglie poco a poco e la massa fusa si colora in rosso. Dopo raffreddamento, si decompone la massa con acqua contenente un poco di acido acetico e poi si estrae con etere la sostanza semisolida giallastra che è il prodotto della reazione. La soluzione eterea si agita poi con una soluzione di Na OH al 3 %. Così nell'etere restano disciolti i prodotti che non hanno preso parte alla reazione e nella soda si scioglie il dichetone, che si fa precipitare infine con una corrente di CO_2. Si deposita così il prodotto greggio in flocchi di colore bianco sporco. Rendita gr. 6,3.

Si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito, dal quale si ha bianco cristallino fusibile a 102-104°. Se si lascia raffreddare si solidifica e riscaldando di nuovo, si fonde poi a 135° circa. La sostanza, seccata a 100° fino a peso costante, si fonde a 136-138°.

Sostanza gr. 0,2215, CO_2 gr. 0,5074; H_2O gr. 0,1161.

Donde %	Trovato	C 62,47	H 5,86
$C_{21}H_{24}O_8$	Calcolato	C 62,37	H 5,94

Si scioglie molto facilmente nell'alcool, benzolo, cloroformio.

In soluzione alcoolica, dà con cloruro ferrico una colorazione rossa.

Messa a contatto con acido solforico conc. la sostanza si colora in rosso, poi si scioglie dando una soluzione gialla.

1-3-3'-4'-5'-pentaossi-flavone (formula II) *e suo derivato acetilico.*

Riscaldandolo con acido iodidrico conc., l'esametossi-benzoil-acetofenone viene trasformato nel pentaossi-flavone corrispondente. Dopo 2-3 ore di riscaldamento, il prodotto della reazione si getta in una soluzione di bisolfito di sodio. Il composto gelatinoso rosso che si precipita non si può purificare facendolo semplicemente cristallizzare dall'alcool o da altri solventi. E' meglio acetilarlo prima e dall'acetil-derivato puro ricavare poi il flavone puro.

A questo scopo 1 gr. di flavone impuro si riscalda a ricadere con 2 gr. di acetato sodico fuso e 10 gr. di anidride acetica. Dopo alcune ore, si lascia raffreddare e si riprende con acqua il prodotto della reazione. La sostanza insolubile nell'acqua si separa per filtrazione e si fa cristallizzare dall'alcool bollente. Si deposita in aghetti bianchi fusibili a 216-218°. Il prodotto che si cristallizza aggiungendo acqua fino a intorbidamento alla soluzione alcoolica, si fonde invece qualche grado più basso (200-205°).

Sostanza gr. 0,2076; CO_2 gr. 0,4496; H_2O gr. 0,0778.

Donde °/₀ Trovato	C 59,06	H 4,16
$C_{25}H_{20}O_{12}$ Calcolato	C 58,60	H 3,90

Questo *penta-acetil-pentaossi-flavone* si scioglie a caldo nell'alcool e nel benzolo: è molto solubile nell'acetone e nel cloroformio.

Facendolo bollire per mezz'ora con acido iodidrico conc., viene facilmente saponificato e trasformato nel pentaossi-flavone corrispondente che si deposita come una polvere gialla. Il prodotto si getta in una soluzione di bisolfito di sodio, si filtra e si lava bene con acqua.

Nel benzolo, acetone, etere, etere acetico è insolubile; nell'acido acetico non si scioglie molto facilmente. Anche nell'alcool bollente si scioglie con difficoltà e per raffreddamento non si cristallizza: aggiungendo acqua fino a intorbidamento alla soluzione alcoolica concentrata, si deposita il flavone come polvere cristallina gialla. Così cristallizzato dall'alcool diluito, contiene acqua di cristallizzazione che perde completamente soltanto a 110°.

La sostanza seccata a 110° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2242; CO_2 gr. 0 4889; H_2O gr. 0,0684.

Donde % Trovato	C 59,47	H 3,38
$C_{15}H_{10}O_7$ Calcolato	C 59,60	H 3,31

Questo flavone non presenta un netto punto di fusione: sopra 270° si annerisce decomponendosi poco a poco.

Nell'idrato sodico si scioglie con colorazione rossa arancio.

Nell'acido solforico conc. si discioglie con colorazione gialla.

Se si aggiunge qualche goccia di acido solforico conc. alla soluzione acetica bollente del flavone, dopo raffreddamento si deposita un composto giallo chiaro cristallino.

In soluzione alcoolica, questo flavone dà con acetato di piombo un precipitato fiaccoso giallo rossastro, con cloruro ferrico una colorazione giallo verdastra bruna.

Abbiamo cercato infine di preparare un *etere metilico* di questo flavone, sciogliendolo nell'alcool metilico e riscaldandolo con ioduro di metile e idrato potassico: però abbiamo ottenuto soltanto una piccola quantità di un prodotto fusibile fra 112° e 118° che non abbiano potuto purificare di più. Si scioglie negli alcali: siccome è nota la difficoltà con la quale si eterificano gli ossidrili in posizione 1 cioè in posizione orto al gruppo CO, si tratta probabilmente dell'etere 3-3'-4'-5'-tetrametilico.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Costituzione e sintesi della Scutellareina

Nota di G. BARGELLINI.

(Giunta il 3 ottobre 1914).

Nella Scutellaria altissima e in altre Labiate dei generi Scutellaria, Galeopsis e Teucrium, H. Molisch [1] notò coll'analisi microchimica la presenza di una sostanza che dava alcune reazioni caratteristiche. Di questa sostanza naturale che fu chiamata *Scutellarina*, G. Goldschmiedt incominciò nello stesso tempo lo studio chimico: un lavoro più recente di Goldschmiedt e Zerner [2] ha fatto conoscere meglio la sua costituzione.

[1] Molisch o Goldschmiedt, M., *22*, 679—C.B. 1901 (2) 1078.

[2] Goldschmiedt e Zerner, M., *31*, 439—C.B. 1910 (2) 737.

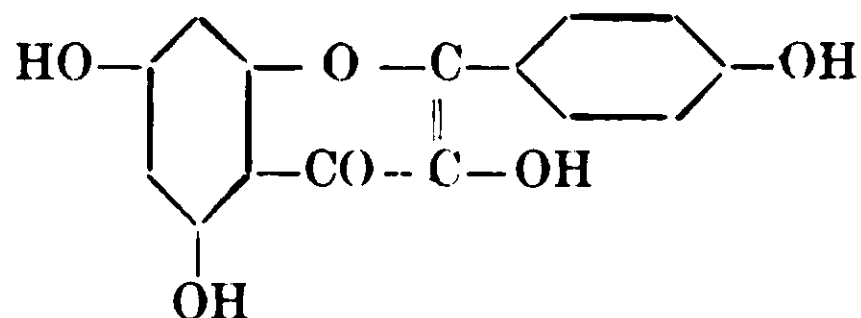
La Scutellarina cristallizza dell'alcool in aghetti microscopici di color giallo paglia: corrisponde alla formula $C_{21}H_{18}O_{12}$. L'acido solforico al 30-40 % la scinde dando origine ad una sostanza più semplice della formula $C_{15}H_{10}O_6$ alla quale fu dato il nome di *Scutellareina*: contemporaneamente si forma nell'idrolisi acido glucuronico. La Scutellarina è dunque uno dei pochi composti vegetali di natura simile ai glucosidi i quali, scindendosi, danno acido glucuronico.

La *Scutellareina* è una sostanza gialla cristallina che verso 300° comincia a alterarsi senza presentare un netto punto di fusione.

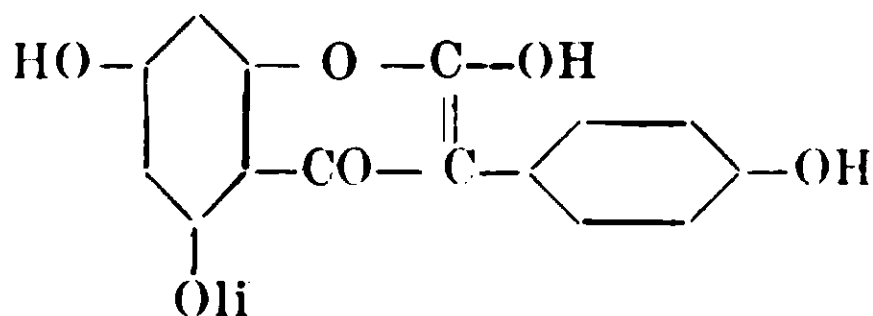
Fin dalle prime ricerche eseguite su questa sostanza, fu notato che il suo comportamento chimico generale richiamava alla mente quello dei composti del gruppo del flavone.

Goldschmiedt constatò che fondendo la scutellareina con KOH a 200° si forma acido p-ossi-benzoico e un fenolo che dà, con grande intensità, la reazione col legno come la dà la floroglucina.

Tenendo di mira la sua somiglianza coi flavoni e considerando questo modo di decomporsi, si sarebbe potuto attribuire alla Scutellareina la formula seguente di 1-3-4'-triossi-flavonolo

```
HO—/\— O —C—<    >—OH
   |  |      ||
   |  |—CO— C—OH
    \/
    |
    OH
```

ma, come fecero notare poi anche Perkin e Wilkinson (1) la Scutellareina è affatto differente dal Canferolo, che è appunto un triossiflavonolo il quale ha senza dubbio la costituzione scritta sopra, confermata in seguito dalla sintesi che ne fecero v. Kostanecki, Lampe e Tambor (2).

Goldschmiedt espresse quindi l'opinione che si sarebbe forse potuta prendere in considerazione per la Scutellareina la formula seguente:

```
HO—/\— O —C—OH
   |  |     ||
   |  |—CO— C—<    >—OH
    \/
    |
    OH
```

(1) Perkin e Wilkinson, Soc., *81*, 585 — C.B. 1902 (1) 1356.
(2) v. Kostanecki, Lampe e Tambor, B., *37*, 2096 — C.B. 1904 (2) 121.

Questa formula, secondo la quale la Scutellareina sarebbe stata un isomero del 1-3-4'-triossi-flavonolo, poteva infatti render ragione della formazione di acido p-ossi-benzoico e floroglucina nella fusione con potassa.

Goldschmiedt e Zerner hanno ripreso recentemente lo studio della Scutellareina, ed hanno dimostrato prima di tutto la presenza di quattro ossidrili nella sua molecola, preparandone i seguenti derivati: il derivato tetra-acetilico che fonde a 235-237°, l'etere trimetilico che fonde a 189-190°, l'acetil-derivato dell'etere trimetilico che fonde a 167-169°, e l'etere tetrametilico che fonde a 158-160°.

La presenza nella molecola della scutellareina di un anello benzenico con un ossidrile fenico in posizione para rispetto alla catena laterale era stata prima dimostrata per la formazione di acido p-ossibenzoico nella scissione operata dalla potassa fusa. Goldschmiedt e Zerner hanno potuto confermarla, avendo osservato che per riscaldamento della scutellareina con acido nitrico diluito, si forma, insieme ad acido ossalico e ad acido picrico, l'acido 3-5-dinitro-p-ossi-benzoico.

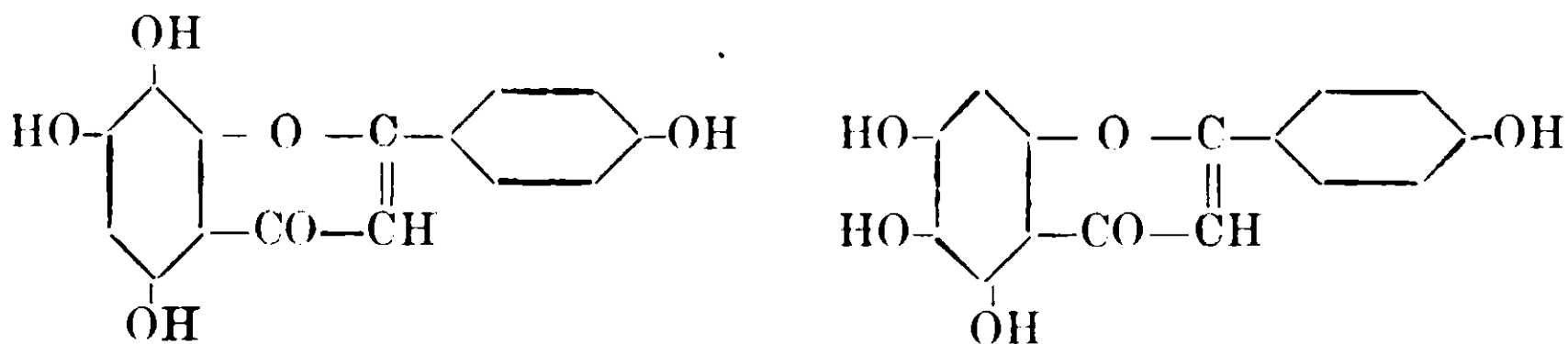
La parte più interessante delle ultime ricerche di Goldschmiedt e Zerner è lo studio più accurato dei prodotti di scissione che si formano per azione degli alcàli.

Riscaldando la scutellareina con soluzione acquosa di KOH al 12 %, hanno potuto isolare con rendita quasi quantitativa (insieme a poco acido p-ossi-benzoico) il p-ossi-acetofenone. Ciò dimostra che la scutellareina deve essere un flavone e non un flavonolo.

Contemporaneamente al p-ossi-acetofenone si forma un fenolo che non è floroglucina, benchè dia con grande intensità la reazione col legno, come la dà la floroglucina. Goldschmiedt e Zerner hanno potuto avere soltanto piccola quantità di questa sostanza e non l'hanno potuta purificare: hanno osservato però che il suo comportamento con diversi reattivi è molto somigliante a quello del 1-2-3-5-tetraossibenzolo di Oettinger (¹) sebbene non sia completamente concordante.

Fondandosi su questi fatti sperimentali, Goldschmiedt e Zerner vennero alla conclusione che la Scutellareina fosse un tetraossi-flavone derivato del 1-2-3-5-tetraossi-benzolo e proposero perciò per questa sostanza una delle due formule seguenti:

(¹) Oettinger, M., *16*, 256 (1895).

```
     OH
     |
HO-/  \- O -C-<====>-OH        HO-/  \- O -C-<====>-OH
   |  |      ||                   |  |      ||
   \  /-CO-CH                  HO-\  /-CO-CH
     |                              |
     OH                             OH
```

Questa supposizione che la Scutellareina fosse un derivato del 1-2-3-5-tetraossi-benzolo era fondata sopratutto sull'idea che il fenolo che si forma nella scissione alcalina dovesse contenere tre ossidrili in posizione 1-3-5 come la floroglucina perchè, mentre è differente dalla floroglucina, dà come questa, la reazione col legno.

Un punto d'appoggio a questa supposizione poteva trovarsi ancora in un'altra reazione colorata.

Una reazione caratteristica della scutellarina e della scutellareina, che era stata osservata per la prima volta da Molisch nella sua ricerca microchimica, è la colorazione verde che queste due sostanze danno con idrato di bario: quando però si bagnano con idrato di bario le sostanze polverizzate, la polvere si colora prima in rosso, poi passa in soluzione colorandola in verde, probabilmente in conseguenza di un'ossidazione.

Goldschmiedt e Zerner fecero notare che anche il 1-2-3-5-tetraossi-benzolo di Oettinger non solo dà col legno la stessa reazione colorata come la floroglucina, ma con idrato di bario prima si colora in rosso e poi in verde.

Dopo che cominciai a studiare nel 1910 i derivati del 1-2-3-5-tetraossi-benzolo, ebbi più volte occasione di osservare che il 2-5-diossi-1-3-dimetossi-benzolo dà con gli alcali una bella colorazione verde.

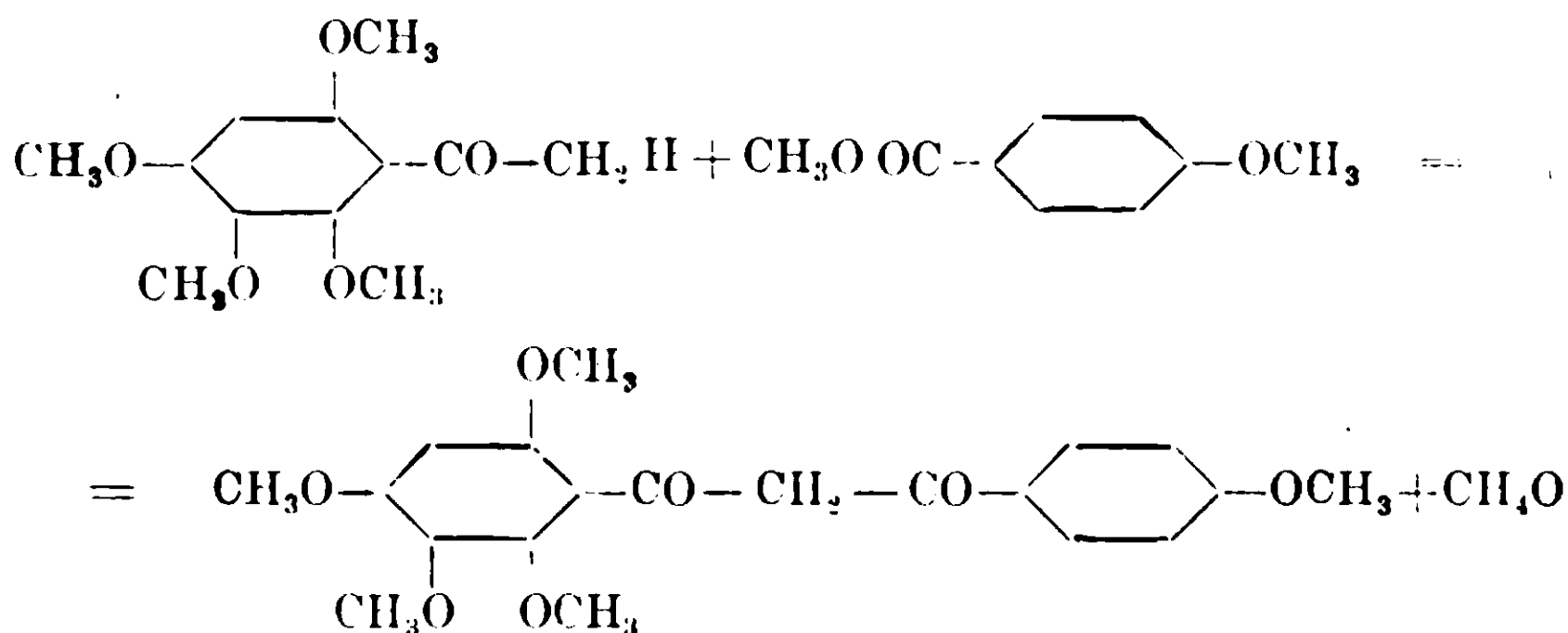
Questa reazione colorata richiamò la mia attenzione sulla scutellareina e fin da allora mi proposi di avviarmi alla sintesi di un flavone che avesse una delle due formule proposte per la scutellareina, da Goldschmiedt e Zerner, per confrontarlo colla scutellareina naturale. Mi limitai allora [1] a preparare un etere dimetilico, un etere trimetilico e l'etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone, dei quali descrissi qualche derivato e fra questi alcuni calconi.

[1] Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., *41* (2) 8—C.B. 1911 (2) 1683.

Soltanto recentemente, prendendo come prodotto di partenza il 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone, ho applicato ad esso il metodo classico di v. Kostanecki per la sintesi dei flavoni, passando cioè per i metossi-derivati del benzoil-acetofenone.

Condensando questo tetrametossi-acetofenone con anisato di metile in presenza di sodio metallico, ho ottenuto il 2-3-4-6-4'-pentametossi-benzoil-acetofenone

$$(CH_3O)_4C_6H-CO-CH_2H + CH_3OOC-C_6H_4-OCH_3 =$$

$$= (CH_3O)_4C_6H-CO-CH_2-CO-C_6H_4-OCH_3 + CH_4O$$

Questo per riscaldamento con acido iodidrico viene demetilato; si elimina poi una molecola di acqua e si forma il tetraossi-flavone, il quale però è in uno stato tanto impuro che non si può purificare semplicemente per cristallizzazione da un solvente.

E' bene perciò trasformarlo in acetil-derivato che si può invece purificare facilmente facendolo cristallizzare dall'alcool o dall'etere acetico. Saponificando poi l'acetil-derivato puro, si ha il tetraossi-flavone corrispondente, il quale in tutti i suoi caratteri è identico alla scutellareina naturale. L'acetil-derivato del mio tetraossi-flavone si fonde a 235–237° come il tetra-acetil-derivato della scutellareina, descritto da Goldschmiedt e Zerner.

Ho cercato poi di preparare ancora gli eteri metilici del mio tetraossi-flavone per confrontarli con gli analoghi composti ottenuti dalla scutellareina, ma i tentativl di eterificazione che ho fatti con solfato dimetilico non mi hanno dato che prodotti molto impuri. Anche Goldschmiedt e Zerner avevano fatto notare la dlfficoltà di ottenere prodotti puri nella metilazione della scutellareina: nel caso mio questa difficoltà era accresciuta dal fatto che avevo a disposizione pochissima sostanza (ho tatto due esperienze, ognuna con mezzo grammo di tetraossi-flavone) e non ho avuto modo di ricominciare da capo la preparazione artificiale del tetraossi-flavone,

cominciando dal pirogallolo, passando al suo etere trimetilieo, da questo al dimetossi-chinone, al dimetossi-idrochinone, al tetrametossi-benzolo e poi al 2-3-4-6-tetrametossi-acetofenone che è il prodotto di partenza delle sostanze descritte in questa Nota.

Considerando però l'insieme dei caratteri del tetraossi-flavone da me ottenuto e i caratteri del suo derivato acetilico, si può notare la perfetta corrispondenza coi caratteri della scutellareina naturale e con quelli del suo acetil-derivato [1].

Credo perciò di poter dire che la sintesi della scutellareina è compiuta.

*
* *

Sebbene giunto col mio lavoro a questo resultato, devo riconoscere però che la sintesi da me eseguita, se mette fuor di dubbio che la scutellareina è un derivato del 1-2-3-5-tetraossi-benzolo, non fa fare un passo avanti per decidere se ad essa debba attribuirsi l'una o l'altra delle due formule che Goldschmiedt e Zerner avevano proposto.

Quando infatti si tratta il penta-metossi-benzoil-acetofenone con acido iodidrico, e si trasforma in pentaossi-benzoil-acetofenone, l'ossidrile enolico della catena tricarbonica può eliminare acqua con l'ossidrile della posizione 2 oppure con quello che sta in posizione 6: formandosi in tal modo il nucleo del cromone si può avere il 1-3-4-4'-tetraossi-flavone della formula I oppure il 1-2-3-4'-tetraossi-flavone della formula II:

[1] Il prof. G. Goldschmiedt mi ha gentilmente inviato un campione della sua tetra-acetil-scutellareina, che ho potuto così confrontare direttamente coll'acetil-derivato da me preparato. I due prodotti presentano al microscopio lo stesso aspetto cristallino ed hanno lo stesso punto di fusione 235-237°; la loro mescolanza fonde alla stessa temperatura.

Ringrazio il prof. Goldschmiedt per il suo invio che mi ha dato modo di confermare l'identità dei due prodotti.

OCH$_3$

CH$_3$O—⟨ ⟩— CO—CH$_2$—CO —⟨ ⟩—OCH$_3$

CH$_3$O OCH$_3$

↓

OH

HO—⟨ ⟩— CO — CH = C —⟨ ⟩—OH

HO OH OH

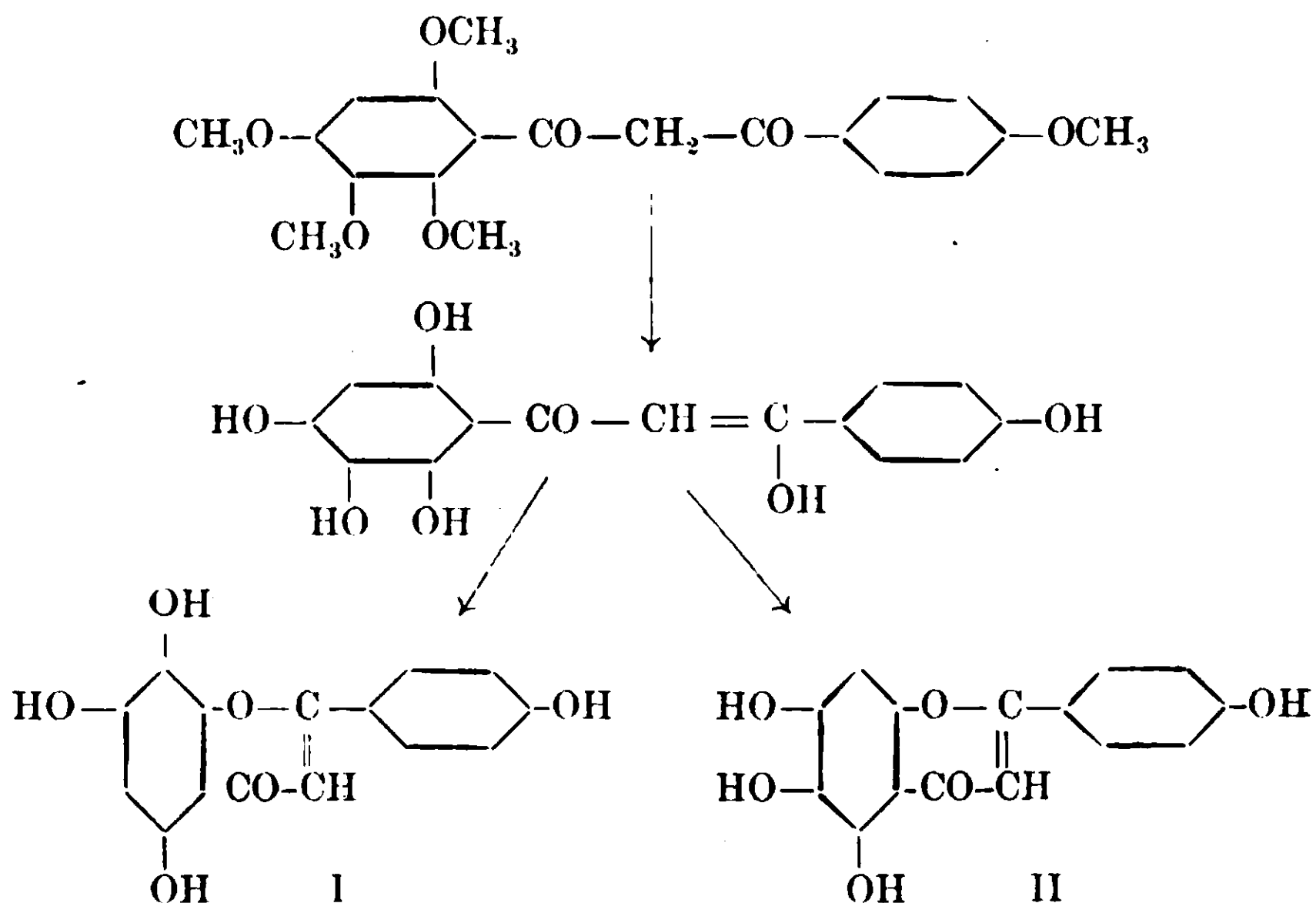
↙ ↘

OH

HO—⟨ ⟩-O—C—⟨ ⟩-OH ‖ CO-CH

OH I

HO—⟨ ⟩-O—C—⟨ ⟩-OH ‖ HO— -CO-CH

OH II

Non mancai di ricercare se nella reazione prendessero origine contemporaneamente i due flavoni, la formazione dei quali si poteva in tal modo prevedere: ma constatai che si forma soltanto un tetra-ossi-flavone e che questo è identico alla scutellareina.

Resta ancora da dimostrare però se a questo tetraossi-flavone che, *solo*, si forma nella reazione, spetta la formula I o la formula II; sono perciò necessarie altre ricerche per decidere se alla scutellareina si deve attribuire l'una o l'altra di queste due formule di costituzione.

Alcune esperienze che ho incominciate potranno forse permettere di decidere la questione.

Partendo dalla apigenina (1-3-4'-triossi-flavone della formula III) ho cercato di ossidarla con acido cromico in soluzione acetica nella maniera che Nierenstein [1] ha messo in pratica per l'ossidazione della crisina, della quercetina e dell'euxantone. In questo modo ho ottenuta una sostanza rossa che è probabilmente un prodotto di ossidazione (IV) analogo ai crisone e al quercetone di Nierenstein. Studierò meglio questa reazione e farò esperienze per vedere se colla riduzione acetilante è possibile trasformare questa sostanza rossa nell'acetil-derivato del tetra-ossi-flavone corrispondente, al quale si dovrà attribuire la formula V

[1] Nierenstein e Wheldale, B., *44*, 3487 (1911) — Nierenstein, B., *45*, 499 (1912) — *46*, 649 (1913).

HO– –O - C– –OH
||
–CO–CH
|
OH

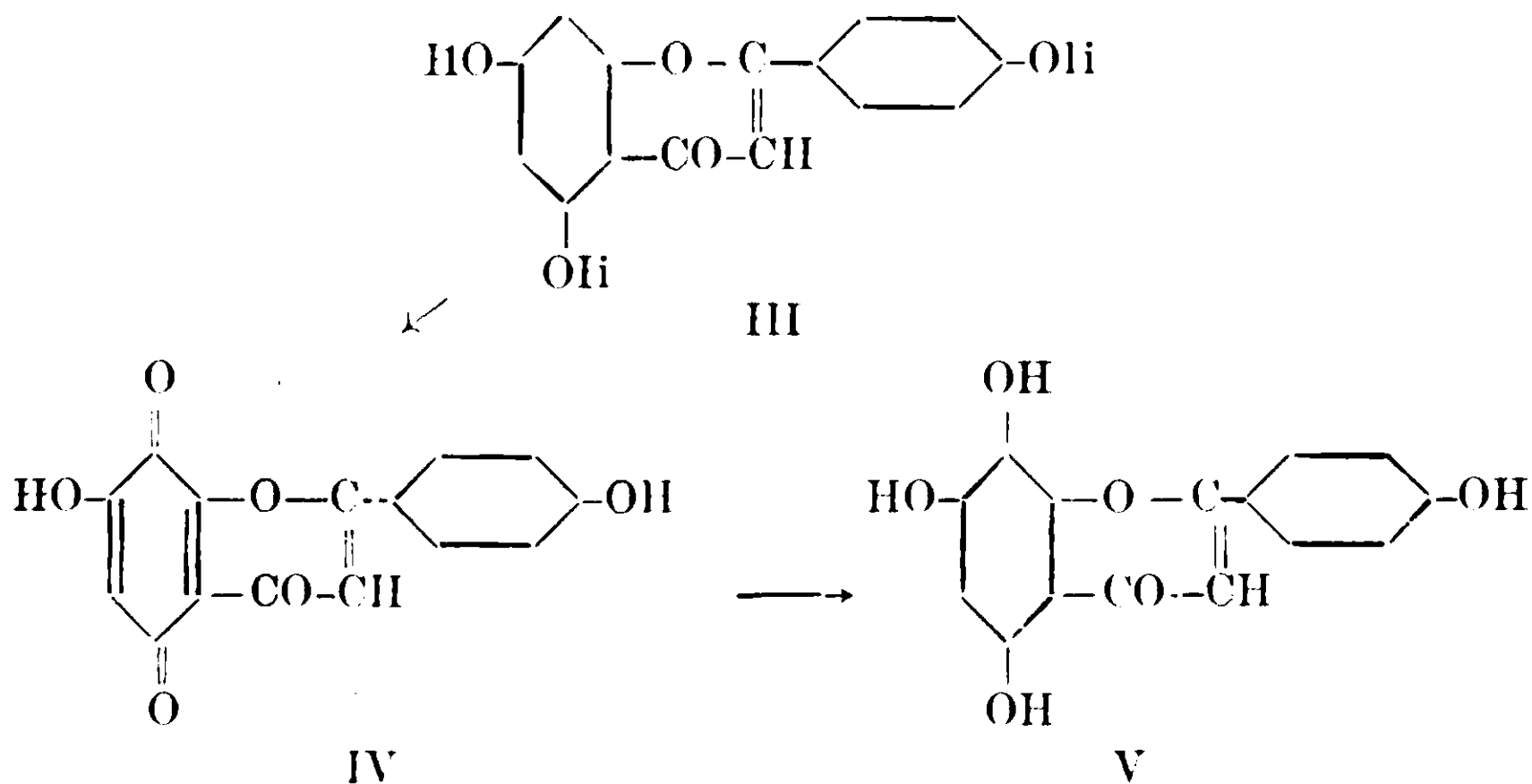
III

O
||
HO– –O–C– –OH
||
–CO–CH
||
O

IV

→

OH
|
HO– –O – C– –OH
||
–CO–CH
|
OH

V

Confrontando con la scutellareina il tetraossi-flavone V che in questo modo si dovrebbe ottenere, si potrà stabilire se alla scutellareina spetta l'una o l'altra dello due formule che ora sono in discussione.

PARTE SPERIMENTALE

2-3-4-6-4'- pentametossi-benzoil-acetofenone. — Gr. 5 di 2-3-4-6- tetrametossi-acetofenone mescolati con 10 gr. di etere metilico dell'acido anisico si riscaldano a bagno di paraffina in un largo tubo di vetro infusibile. Quando la massa è fusa, si aggiunge 1 gr. di sodio in piccoli pezzi e, agitando continuamente, si mantiene la temperatura a 125-135°. Il sodio reagisce e si discioglie, mentre la massa fusa si trasforma poco per volta in una pasta densa di color rosso-mattone. Dopo 15-30 minuti la reazione è compiuta.

Si riprende con acqua acidulata con acido acetico e si estrae con etere. L'etere poi si estrae a sua volta con una soluzione diluita di Na OH (gr. 15 in 400 c.c. di acqua). Così nella soluzione alcalina si discioglie il pentametossi-benzoil-acetofenone: facendovi passare attraverso una corrente di CO_2, questo si deposita come una sostanza resinosa giallo-rossastra.

Il prodotto greggio della reazione così ottenuto si purifica facendolo disciogliere nell'alcool e bollire con carbone animale. Aggiungendo acqua fino a intorbidamento alla soluzione filtrata, si deposita il prodotto cristallino di colore giallastro. Rendita gr. 4.

Prima di sottoporlo all'analisi, è meglio purificarlo ancora facendolo cristallizzare di nuovo dall'alcool diluito. Fonde a 104-106°.

Sostanza gr. 0,2638; CO_2 gr. 0,6196; H_2O gr. 0,1409.

Donde $^0/_0$ Trovato C 64,05 H 5,93

$C_{20}H_{22}O_7$ Calcolato C 64,17 H 5,88

La sostanza è insolubile nell'acqua: si scioglie facilmente nel benzolo, nell'acetone e nell'alcool.

In soluzione alcoolica, come fanno tutti i β-dichetoni, dà con cloruro ferrico un'intensa colorazione rossa-granato.

Tetraossi-flavone e suo derivato acetilico. — Per trasformare il pentametossi-benzoil-acetofenone nel flavone corrispondente si fa bollire con acido iodidrico, e precisamente 2 gr. di sostanza con 20-25 c.c. di acido iodidrico (d = 1,7) si riscaldano con una piccola fiamma in un palloncino munito di refrigerante a ricadere.

Appena mescolata la sostanza con acido iodidrico si ha una colorazione rosso-sangue intensa, la quale però, dopo cominciato il riscaldamento, passa al rosso sporco, mentre poi dopo mezz' ora comincia a depositarsi il flavone solido di aspetto cristallino. Dopo due ore si getta il prodotto della reazione in una soluzione acquosa di bisolfito di sodio e si raccoglie su filtro il flavone ottenuto, lavandolo bene con la soluzione di bisolfito e poi con acqua. Infine si fa seccare nel vuoto.

In questa maniera si ottiene il tetraossi-flavone come polvere gialla rossastra che non si può purificare per cristallizzazione dall'alcool e da altri solventi.

Perciò ho creduto più opportuno di trasformarlo nel suo derivato acetilico, di purificare questo e poi saponificarlo.

Per ottenere il *tetra-acetil-tetraossi-flavone*, ho riscaldato a ricadere a bagno di sabbia 1 p. di flavone impuro con 2 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica. Dopo due ore di ebollizione, si getta in acqua il prodotto della reazione. Dopo raffreddamento si separa per filtrazione il prodotto granuloso di color bianco giallastro che si era depositato.

Si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool bollente: per raffreddamento si deposita l'acetil-derivato in lunghi aghi fini che formano una massa soffice lanosa [1].

[1] L'alcool filtrato fu fatto distillare per la maggior parte: aggiungendo acqua al residuo, si precipita un prodotto giallastro. Questo, fatto cristalliz-

Il prodotto così ottenuto si purifica ancora facendolo cristallizzare dall'etere acetico bollente, che lo scioglie più facilmente dell'alcool. Per raffreddamento si deposita l'acetil-derivato bianco in lunghi aghi lanosi fusibili a 235-237°.

Sostanza gr. 0,2107; CO_2 gr. 0,4703; H_2O gr. 0,0801.

Donde °/₀ Trovato	C 60,87	H 4,22.
$C_{23}H_{18}O_{10}$ Calcolato	C 60,79	H 3,96.

Questo acetil-derivato puro è stato in seguito saponificato per ottenere il tetra ossi-flavone corrispondente.

A questo scopo 1 gr. di acetil-derivato si riscalda con una piccola fiamma a ricadere con circa 10 c.c di acido iodidrico. Dapprima si discioglie, poi, dopo pochi minuti, si deposita il flavone giallo-rossastro. Dopo mezz'ora di riscaldamento, si getta in una soluzione di bisolfito di sodio, si raccoglie su filtro e si lava bene con acqua. Il prodotto greggio della reazione si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool metilico.

Nell'alcool etilico e nell'alcool metilico anche bollenti si scioglie con difficoltà e dopo che la sostanza si è disciolta non si cristallizza per raffreddamento. Occorre concentrare molto la soluzione prima che il flavone cominci a depositarsi: si ha allora in laminette gialle.

La sostanza in tal modo preparata e purificata però lascia, nel bruciare, molta cenere e non dà all'analisi buoni resultati.

La sostanza più pura si ha sciogliendola in acido acetico bollente e facendo precipitare con poco acido solforico conc. il solfato rosso cristallino che era stato descritto da Goldschmiedt. Raccogliendo questo su filtro, decomponendolo con acqua calda e facendo cristallizzare il prodotto dall'alcool metilico, ebbi il tetraossi-flavone puro, in laminette gialle, che dette all'analisi i seguenti resultati:

Sostanza gr. 0,2420; CO_2 gr. 0,5530; H_2O gr. 0,0794

Donde °/₀ Trovato	C 62,33	H 3,65.
$C_{15}H_{10}O_6$ Calcolato	C 62,93	H 3,49.

---

zare da poco alcool, si deposita come una sostanza gialla cristallina fusibile fra 190 e 195°.

Pensai dapprima che si trattasse dell'acetil-derivato di un isomero della scutellareina, ma considerando il colore giallo del composto, mi venne il dubbio che si trattasse invece di scutellareina parzialmente acetilata: infatti facendo bollire questa sostanza fusibile a 190-195° con anidride acetica e acetato sodico fuso, potei trasformarla completamente nella tetraacetil-scutellareina fusibile a 235-237°, identica a quella che sopra descrivo.

Il tetraossi-flavone così ottenuto presenta tutti i caratteri della scutellareina naturale.

Riscaldato in tubo capillare, comincia a inbrunirsi verso 300° e diviene sempre più scuro. Non è possibile osservare un netto punto di fusione.

Si scioglie nell'alcool etilico, nell'alcool metilico e nell'acido acetico: negli altri solventi organici è poco o niente solubile.

Nell'acqua anche bollente si discioglie in traccie. Si scioglie invece facilmente in una soluzione di borace colorandola intensamente in giallo.

In una soluzione di KOH si scioglie con colorazione gialla che poco a poco diviene più scura.

Nel carbonato sodico si discioglie con colorazione gialla che presto diviene verdastra.

Quando si inumidiscono i cristallini del flavone con acqua di barite, divengono prima rossi, ma poco a poco si sciolgono dando una soluzione verde.

Il tetraossi-flavone sciolto nell'alcool, dà un precipitato rossastro con acetato di piombo, con cloruro ferrico una colorazione rossa bruna, e con acqua di barite una bella colorazione verde smeraldo.

Aggiungendo acetato di potassio sciolto nell'alcool alla soluzione alcoolica bollente del flavone, si ha un precipitato verde.

Se si aggiunge qualche goccia di acido solforico conc. alla soluzione acetica bollente del flavone, si deposita un composto cristallino colorato in rosso, come il sale $C_{15} H_{10} O_6 + H_2 SO_4$ che Goldschmiedt aveva analizzato.

Questa reazione e la precedente, secondo Perkin [1] sono caratteristiche (salvo qualche eccezione) delle sostanze coloranti organiche e specialmente dei flavoni che contengono almeno due ossidrili in posizione orto nello stesso anello benzenico.

I caratteri sopra descritti che il tetraossi-flavone da me ottenuto presenta, sono esattamente quelli che Molisch e Goldschmiedt e Goldschmiedt e Zerner avevano indicati per la Scutellareina naturale.

Devo qui rammentare e ringraziare il dott. Crispino Ottaviani che mi ha aiutato nella esecuzione delle esperienze descritte in questa Nota.

[1] Perkin, Soc., *67*. 645 (1895) — *75*, 433 (1899) — *83*. 129 (1903).

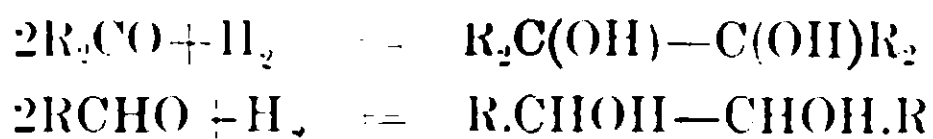
Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla riduzione delle aldeidi ad α-glicoli

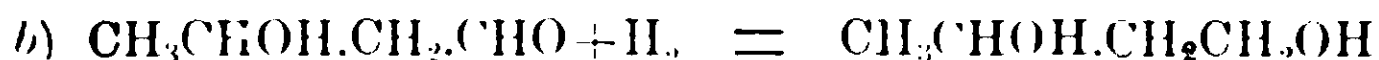
Nota di R. CIUSA ed A. MILANI.

(Giunta il 5 ottobre 1914).

La formazione di α-glicoli bisecondari per riduzione delle aldeidi corrisponde alla riduzione pinaconica dei chetoni.

$$2R_2CO + H_2 = R_2C(OH)-C(OH)R_2$$
$$2RCHO + H_2 = R.CHOH-CHOH.R$$

Moureu ([1]) per riduzione dell'aldeide acetica con amalgama di magnesio, e Fossek e Swoboda ([2]) per azione della potassa alcolica su altre aldeidi della serie grassa, ottennero i corrispondenti α-glicoli.

Tischtschenko e Grigorjew ([3]) ripetendo le esperienze di Moureau e Lieben e allievi ([4]) quelle di Fossek, ottennero invece i corrispondenti β-glicoli (insieme con altri composti derivanti da questi β-glicoli). Tali β glicoli prendono origine, secondo i detti Autori, per riduzione dell'aldolo che si forma nella prima fase della reazione.

$$a)\ 2CH_3CHO = CH_3CHOH.CH_2.CHO$$
$$b)\ CH_3CHOH.CH_2.CHO + H_2 = CH_3CHOH.CH_2CH_2OH$$

Nel trattato di chimica organica di Meyer-Jacobson ([5]) riferendosi alle ricerche di Kling e Roy ([6]), si da, come metodo di preparazione dei β-glicoli, la riduzione delle aldeidi con amalgama di magnesio in soluzione benzolica.

Ma che sia possibile anche per le aldeidi la riduzione pinaconica, lo dimostra il fatto che l'aldeide benzoica ([7]) ed anisica ([8]) per riduzione forniscono, oltre ai corrispondenti alcoli primari, rispettivamente l'idro-, e l'isoidrobenzoino, e l'idro-, e l'isoidro-anisoino; anche l'acido gliossilico per riduzione dà il corrispondente α-glicole bisecondario: l'acido racemico ([9]).

Avendo avuto bisogno di preparare per alcune ricerche, il glicole 2-3-butilenico, abbiamo voluto vedere se, per riduzione, con

([1]) Compt. rend., *134*, 472.
([2]) Monatshefte, *4*, 664; *11*, 389.
([3]) Centralblat, 1906, II, 1555, 1556.
([4]) Monatshefte XVIII 68.
([5]) Lehrbuch d. organischen Chemie, I, 663.
([6]) Bull., I. (1907) 696.
([7]) Ann. *151*, 36.
([8]) Zinin, Ann., *123*, 125: Fittig e Ammann Ann., *168*, 67.
([9]) Genuresse, Bull. (3) 7, 226.

amalgama di magnesio dell'aldeide acetica, fosse possibile ottenere l'α-glicole, che Moureau aveva già ottenuto e che invece non avevano ottenuto i successivi sperimentatori. Nelle condizioni d'esperienza che saranno descritti più avanti, noi abbiamo potuto ottenere il glicole cercato, con un rendimento che non ha mai superato il 4 %; ciò spiega assai facilmente l'insuccesso di Tischtschenko.

L'α-glicole butilenico simmetrico fu riconosciuto al suo punto di ebullizione, ed al punto di fusione dei suoi due feniluretani (1). Inoltre per ossidazione con acqua di bromo alla luce (2) diede il diacetile, riconosciuto dal colore, dal punto di fusione della sua diossima e dalla proprietà di quest'ultima di dare, coi sali di nichel, la caratteristica nichel-diossimina rosso-scarlatta.

Come ha dimostrato Tscheugaeff, sono le gliossime che sono capaci di dare le diossimine (3).

Il glicole 3-4-exilenico si può ottenere allo stesso modo per riduzione dell'aldeide propionica ; è un liquido denso, incolore, bollente a 233-234° e solubile in acqua in tutte le proporzioni. Per ossidazione con acqua di bromo, questo glicole ci ha fornito il dipropionile, riconosciuto al punto di fusione della sua diossima, ed alla proprietà di quest'ultima di fornire una nichel-diossimina rosso-scarlatta, ed una platodiossima verde-scura.

Anche in questo caso il rendimento in glicole 3-4-essilenico è molto piccolo : 5-6 %.

L'aldeide benzoica, per riduzione con amalgama di magnesio ci ha dato come era da aspettarsi, l'idro-, e l'isoidrobenzoino (4).

Nella riduzione dell'aldeide acetica abbiamo inoltre osservato la formazione di notevoli quantità di alcool etilico, aldolo (5) e del gli-

(1) I glicoli in questione R.CHOH.CHOH.R contengono due atomi di carbonio assimetrico ; dei due feniluretani quindi uno sarà sdoppiabile e l'altro no. È interessante notare come per riduzione dell'ac. gliossilico Gennresse abbia ottenuto solamente l'acido racemico. Vedi nota precedente.

(2) Vedi Rendiconti R. Acc. Lincei, XIII, I, 821.

(3) Tshngaeff, Z. f. an. Chem. *46*, 144 ; Berichte, *38*, 2520.

(4) Recentemente z. Boescken e G. H. van Senden per riduzione dell'enantolo ottennero insieme all'alcool eptilico corrispondente, il glicole $(C_6H_{13}CHOH)_2$ che assai facilmente è l-α-glicole simmetrico corrispondente all'enantolo. *Recueil d. travaux chimiques d. P. B. XXXII*, 26.

(5) Siccome a 120° l'aldolo, per disidratazione, dà aldeide crotonica, così per distillazione a pressione ordinaria del prodotto di riduzione dell'aldeide acetica, si ottengono grandi quantità di aldeide crotonica. Corrispondentemente per l'aldeide propionica si ottiene l'etilmetilacroleina.

cole 2-4-butilenico (prodotto di riduzione dell'aldolo) bollente a 203-204°: quest'ultimo forma anzi il prodotto principale della reazione.

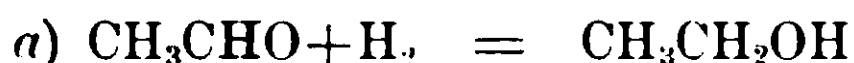
Prodotti corrispondenti si hanno anche nella riduzione dell'aldeide propionica. Il glicole $CH_3CH_2.CH(OH).CH(CH_3)CH_2OH$, che si forma per riduzione dell'aldolo, passa a 214° [1], ed il glicole cercato distilla, come si è detto, 20° più sopra [2].

Anche in questo caso il prodotto principale della reazione è il β-glicole bollente a 214°.

La ragione di tutto ciò è chiara. Le aldeidi per azione dell'amalgama di magnesio, possono reagire principalmente in tre modi diversi: *a*) riduzione ad alcool primario; *b*) riduzione ad α-glicole bisecondario (riduzione pinaconica); *c*) condensazione ad aldolo (quelle che lo possono fare) e riduzione successiva dell'aldolo a β-glicole [3].

a) $CH_3CHO+H_2 = CH_3CH_2OH$

b) $2CH_3CHO+H_2 = CH_3CHOH.CHOH.CH_3$

c) $2CH_3CHO+H_2 = CH_3CHOH.CH_2CH_2OH$

Queste reazioni procedono con velocità differenti, ed il rapporto fra le quantità di alcool primario, α-glicole e β-glicole dipende appunto dal rapporto di tali velocità. Siccome le aldeidi della serie grassa si condensano ad aldolo con la massima facilità, sia in ambiente acido che in ambiente alcalino, così sarà l'aldolo che si formerà in maggior quantità; quindi anche il rispettivo prodotto di riduzione, il β glicole, formerà il prodotto principale della reazione.

Come conclusione ci pare si possa affermare, però, che tanto le aldeidi quanto i chetoni per riduzione possono dare origine ad ortoglicoli; soltanto che, per le aldeidi, il rendimento è sempre assai piccolo.

***

a) *Aldeide acetica.* — Alla soluzione di gr. 100 di aldeide acetico in 200 ccm. di etere ordinario si aggiungono, raffreddando for-

(1) Monatshefte, *19*, 157.

(2) Haworth o Perkin (Soc., *65*, 598) descrivono il glicole 1-6-exilenico come un liquido oleoso bollente a 235-240°.

(3) Non bisogna dimenticare che la reazione fra le aldeidi e l'amalgama di magnesio è certamente una delle più complicate della chimica organica per il numero di prodotti che ne derivano. Noi qui ci limitiamo solamente a considerare i prodotti più importanti. Vedi Tischtschenko Centrallbl. 1906 II 135) per ció che si riferisce ai prodotti di condensazione delle aldeidi.

temente con ghiaccio, a piccole porzioni per volta, 250 gr. di amalgama di magnesio al 2 %. L'operazione dura tre giorni. Si acidifica quindi leggermente con ac. solforico diluito; ed il liquido etereo, lavato prima con bisolfito, poi con soluzione concentrata di carbonato potassico, e seccato con solfato sodico anidro vien distillato a bagnomaria. Il liquido denso, giallognolo, che rimane, si sottopone alla distillazione frazionata. Si raccolse con cura la porzione bollente a 180-190° che conteneva il liquido cercato.

Ripetendo la distillazione, si riuscì ad ottenere 4 gr. circa di un liquido incolore, bollente a 184-186°, che era il glicole 2-4-butilenico puro.

Per identificarlo, una parte venne ossidata con bromo, esponendo alla luce diretta del sole una soluzione acquosa di dimetilglicole (2 mol.) e acqua di bromo (2 mol.).

Dopo 24 ore, il liquido, leggermente colorato in giallo fu trattato con acido solforoso poi saturato con cloruro sodico e quindi distillato. Colle prime goccie passa il diacetile: Per aggiunta di una soluzione di cloridrato di idrossilamina neutralizzata con carbonato sodico si separa la dimetilgliossima fondente a 243°. La dimetilgliossima, aggiunta alla soluzione bollente di acetato di nichel, dà la nicheldiossimina rosso-scarlatta.

Un altra porzione venne trattata con isocianato di fenile. 2 gr. di glicole si mettono a reagire con 1 gr. di isocianato di fenile (2 mol.) in soluzione benzolica; dopo 2 ore il prodotto della reazione vien cristallizzato frazionatamente dal benzolo: si hanno così due prodotti fondenti rispettivamente a 200° e 175°, identici rispettivamente ai due fenil-uretani ottenuti dallo stesso glicole da Ciamiciane Silber [1].

b). — *Aldeide propionica.* A 5 gr. di aldeide propionica. diluita in 100 gr. di etere ordinario, vennero aggiunti circa 200 gr di amalgama di magnesio al 2 %; a piccole porzioni per volta e raffreddando energicamente con il ghiaccio. L'operazione si fa durare 2 giorni. L'etere distillato dopo finita la reazione, e che conteneva una discreta quantità di aldeide inalterata, venne posto a reagire ulteriormente. Il prodotto della reazione fu trattato come per l'aldeide acetica successivamente, con acido solforico diluito, con bisolfito sodico con soluzione satura di carbonato potassico e la soluzione ete-

[1] Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, XX, 1, 716.

rea finalmente seccata con solfato sodico anidro, e poi distillata a b. m. Rimane indietro un olio denso giallognolo che fu sottoposto alla distillazione frazionata.

Furono raccolte con cura le porzioni bollenti a temperatura superiore a quella alla quale bolle il β-glicole (p. eb. 214°). e precisamente le porzioni bollenti a 224-228°, 228°-230°, 230°-234°, 234-240°, 240°-250°.

Ciascuna di queste porzioni venne ridistillata in modo che si poterono avere dei liquidi bollenti a 224-226°, 228-229°, 233-234, 240-241°.

Ciascuna di queste porzioni fu analizzata.

Solamente la porzione bollente a 233-234° ha dato dei numeri concordanti con quelli richiesti dall'orto glicole essilenico simmetrico.

gr. 0.2028 di sostanza diedero gr. 0,4558 di CO_2 e gr. 0,2173 di H_2O

$C_6H_{14}O_2$	Calc.	C : 61,01	H	11,86
	Trov.	» 61,29	»	11,91.

Questo α-glicole si presenta sotto forma di un liquido incolore oleoso solubile in acqua e nei solventi organici. Bolle, inalterato a 233-244°.

Fu ossidato con acqua di bromo, come il dimetil glicole; dopo l'insolazione il liquido scolorato con anidride solforosa e saturato con cloruro sodico fu distillato. Nelle prime porzioni passa una sostanza oleosa, gialla insolubile in acqua: il dipropionile.

Per aggiunta di una soluzione di cloridrato di idrossilamina si separa una sostanza bianca cristallina che ricristallizzata dalla benzina fonde a 183°. G. Ponzio per la dietilgliossima dà 185° ([2]). Che si tratti infatti di una α-diossima lo dimostra il fatto che aggiungendone un cristallino alla soluzione bollente di acetato di Nichel, si ha un precipitato rosso scarlatto della Nicheldiossimina. Con cloro-platinito potassico si ha una plato-diossimina verde-scura.

c) *Aldeide benzoica.* A 30 gr. di aldeide benzoica sciolta in 200 ccm. di etere, si aggiunsero a piccole porzioni per volta 200 gr circa di amalgama di magnesio al 2 %, raffreddando esternamente con ghiaccio; dopo due giorni si decantò lo strato etereo, l'etere evaporato a b. m. ed il residuo distillato in corrente di vapore. Come residuo della distillazione rimase una massa gommosa gialla che aveva perduto completamente l'odore della benzaldeide: questo residuo fu

sciolto in etere, la soluzione eterea seccata con solfato sodico e l'etere distillato.

Il residuo della distillazione si tenne nel vuoto per parecchi giorni : in seno alla massa si formò allora lentamente una sostanza cristallina. La parte sciropposa fu asportata con benzolo contenente un po' di etere di petrolio, e la parte cristallina fu cristallizzata dal benzolo: si ottiene cosi una sostanza bianca formata di squamette splendenti fondenti, come l'idrobenzoino, a 138°.

gr. 0,1682 di sostanza diedero gr. 0,5840 di CO_2 e gr. 0,1030 di H_2O.

C_6H_5 . CHOH . CHOH . C_6H_5 Calc. C 78,50 : H 6,50

Trovato » 78,31 : » 6,30.

La parte resinosa venne distillata con vapor d'acqua; insistendo nella ebullizione, si è potuto estrarre una sostanza cristallina, solubile in acqua calda: fu purificata cristallizzandola dal benzolo. Si ottengono cosi aghetti incolori fondenti a 120-121° come l'isoidro benzoino ([1]).

gr. 0.1452 diedero gr. 0, 4165 di CO_2 e gr. 0,0883 di H_2O

C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5 Calc. C : 78,50 ; H : 6,54

Trovato » 78,23 » 6,75.

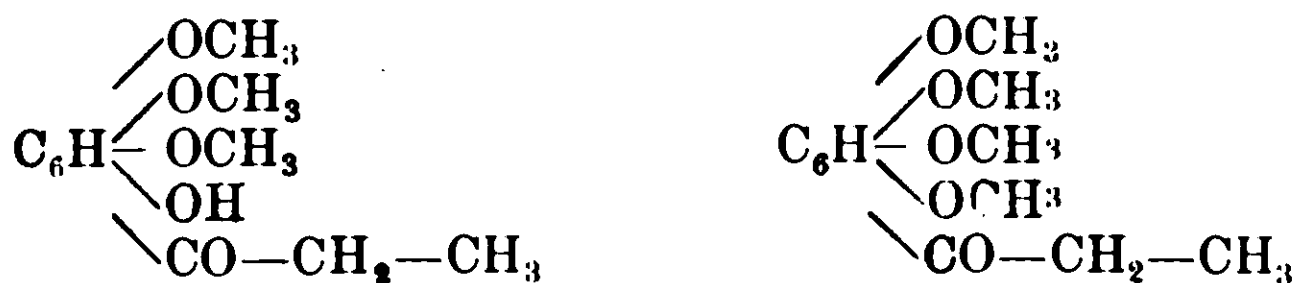
Bologna — Istituto Chimico della R. Università.

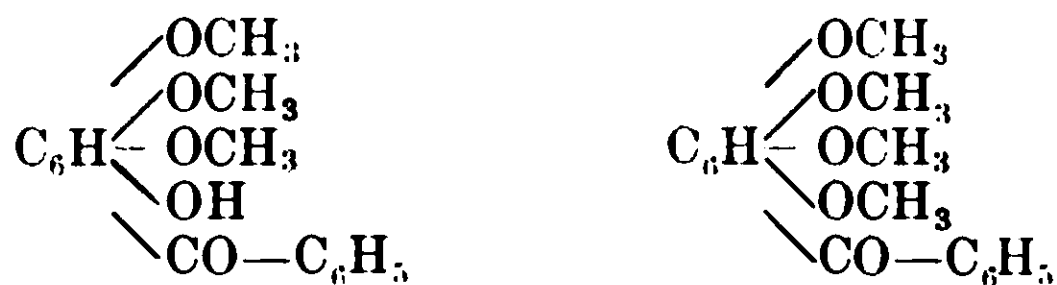
Derivati del 1-2 3-5-tetraossi-benzolo

Nota di G. BARGELLINI

Alcuni anni fa incominciai una serie di esperienze di sintesi con composti organici che contengono quattro ossidrili fenici (eterificati o no) uniti allo stesso anello benzenico. In una prima Nota ([1]) descrissi diversi derivati del 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone che potei ottenere dal 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo. Continuando questo lavoro e prendendo come prodotto di partenza l'etere tetrametilico di questo 2-3-4-6-tetraossi-acetofenone, sono riuscito recentemente a preparare per sintesi un flavone che presenta tutti i caratteri della Scutellareina ([2]). In questa Nota descriverò altri composti chetonici ottenuti dal medesimo 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo.

([1]) Bargellini e Bini, Gazz. Chim. Ital., *41* [2] 8 (1911).
([2]) Vedi la Nota precedente a p. 69.

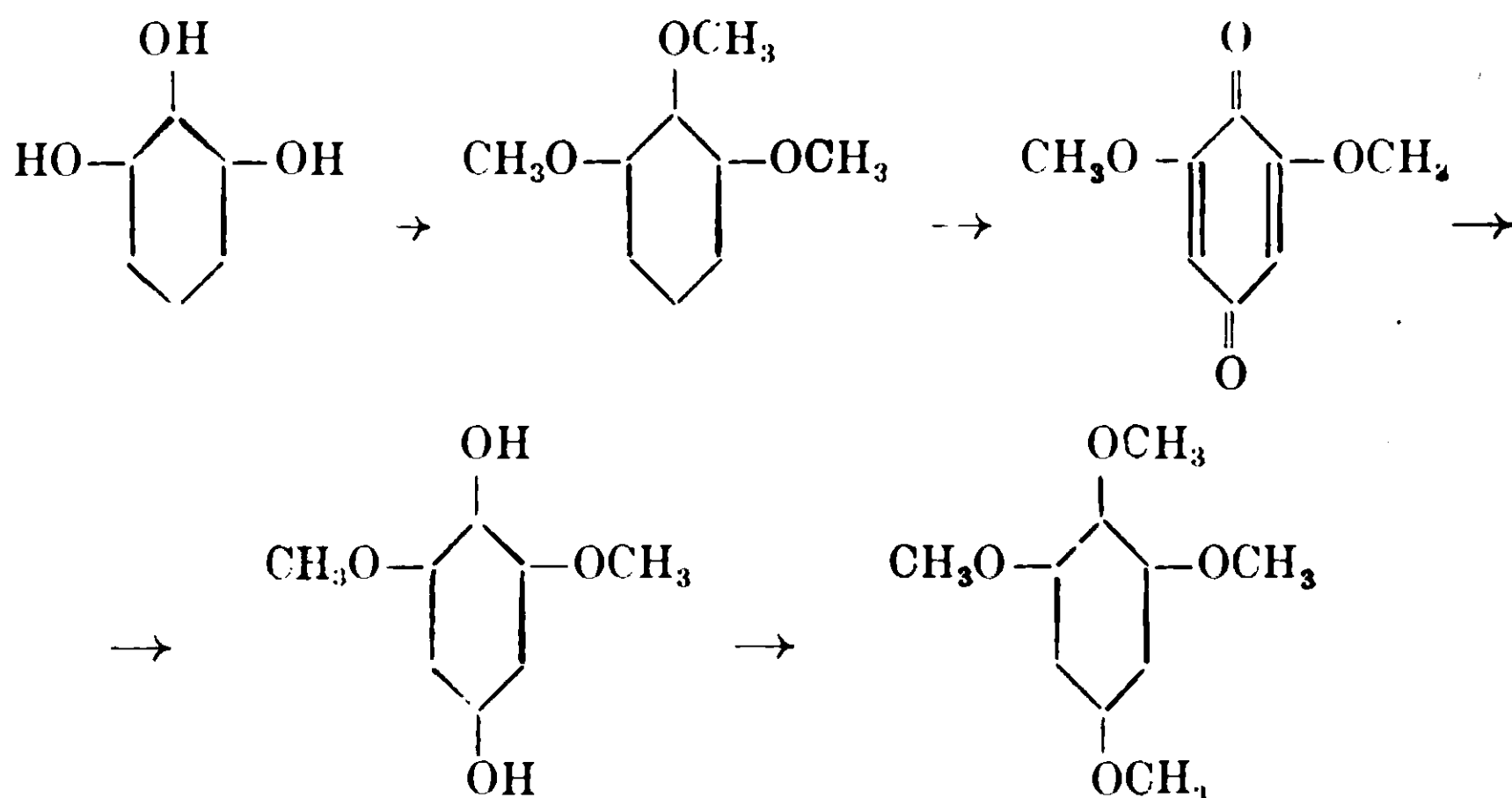
Facendo reagire il cloruro di propionile, in presenza di cloruro di alluminio sublimato, sul 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo sciolto nel solfuro di carbonio, ho potuto ottenere un etere trimetilico e l'etere tetrametilico del 2 3-4-6-tetraossi-propiofenone

La preparazione di tali derivati del tetraossi-propiofenone potrebbe essere interessante perchè da questi, per riduzione e consecutiva disidratazione, si potrebbero avere composti del tipo degli apioli. Veramente le ricerche che ho eseguite a questo scopo non mi hanno dato per ora resultati incoraggianti.

Quando invece il 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo si fa reagire col cloruro di benzoile, si ottiene un etere trimetilico e l'etere tetrametilico del 2-3-4-6-tetraossi-benzofenone

Se si considera che sono stati ritrovati nel regno vegetale alcuni ossi-benzofenoni o i loro eteri (come per esempio la maclurina, le cotoine, ecc.) e che d'altra parte si è riscontrata molte volte nelle piante anche la presenza di sostanze contenenti nello stesso anello benzenico quattro ossidrili fenici (eterificati o no) si vede che non era privo di interesse preparare i derivati del tetraossi-benzofenone che in questa Nota descrivo, anche perchè non è da escludersi che tale tetraossi-benzofenone o uno dei suoi eteri possa in avvenire essere ritrovato in qualche pianta.

PARTE SPERIMENTALE

1-2-3-5-tetrametossi-benzolo. — Si può ottenere questa sostanza partendosi dal pirogallolo, trasformandolo prima nel suo etere trimetilico e passando poi per il dimetossi-chinone e il dimetossi-idrochinone

OH, HO—, —OH → OCH_3, CH_3O—, —OCH_3 → O, CH_3O —, —OCH_3, O →

→ OH, CH_3O—, —OCH_3, OH → OCH_3, CH_3O—, —OCH_3, OCH_3

nelle condizioni sperimentali che furono descritte nella mia Nota precedente sopra citata, colla differenza che ho preferito ora usare il solfato dimetilico invece del ioduro di metile per trasformare il dimetossi-idroc inone in tetrametossi-benzolo.

Il 1 2-3-5-tetrametossi-benzolo ottenuto bolle a 270-271°. Fonde a 47°.

Azione del cloruro di propionile sul 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo. — Ad una soluzione di gr. 16 di tetrametossi-benzolo e gr. 10 di cloruro di propionile in circa 50 cc. di CS_2 si aggiungono poco per volta 15 gr. di cloruro di alluminio sublimato. La reazione comincia subito con svolgimento di HCl e il cloruro di alluminio si trasforma in una massa resinosa rossa, mentre il liquido soprastante assume una colorazione rossa intensa. Si lascia stare a temp. ord. per 3 o 4 ore, poi si fa distillare il solfuro di carbonio e si decompone infine con acqua fredda contenente acido cloridrico la massa resinosa rossa che rimane come residuo.

Si estrae allora con etere e l'etere si agita con una soluzione diluita di idrato sodico. Così nell'etere rimane disciolto l'etere tetrametilico del tetraossi-propiofenone, mentre l'etere trimetilico passa in soluzione nella soda.

Etere trimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-propiofenone. — Facendo passare una corrente di CO_2 attraverso alla soluzione alcalina si precipita una sostanza cristallina di colore giallastro. Rendita gr. 6,5.

Si può purificare facilmente facendola disciogliere nell'alcool caldo e aggiungendo acqua fino a intorbidamento. Così si depositano cristallini prismatici di color giallo paglierino che si fondono a 124-126°.

Sostanza gr. 0, 2738; CO_2 gr. 0,6023; H_2O gr. 0,1637

Donde %₀ Trovato	C 60.00	H 6,64
$C_{12}H_{16}O_5$ Calcolato	C 60,00	H 6,66

Nell'acqua è insolubile: si scioglie invece facilmente nell'alcool, benzolo e acetone. La soluzione alcoolica viene colorata in giallo bruno dal cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si discioglie con colorazione gialla che per riscaldamento diventa violetta scura.

Acetil-derivato. — L'etere trimetilico descritto si può acetilare col metodo solito. per riscaldamento con anidride acetica e acetato sodico. Il prodotto greggio si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. Si ha così in aghetti bianchi fusibili a 73-74°.

Sostanza gr. 0,2136; CO_2 gr. 0,4652; H_2O gr. 0,1242

Donde $^0/_0$ Trovato	C 59,39	H 6,46
$C_{14}H_{18}O_6$ Calcolato	C 59,57	H 6,38

Si scioglie facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio; è insolubile nell'acqua.

2-3-4-6-tetrametossi-propiofenone. — Rimane come residuo cristallino quando si fa distillare l'etere col quale era stato estratto il prodotto greggio della reazione, dopo il lavaggio con idrato sodico fatto per portar via l'etere trimetilico. Questo medesimo tetrametossi-propiofenone si può avere eterificando con solfato dimetilico l'etere trimetilico corrispondente che sopra ho descritto.

Si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. Si ottiene bianco cristallino fusibile a 55-56°.

Sostanza gr. 0,2405; CO_2 gr. 0,5406; H_2O gr. 0,1558

Donde $^0/_0$ Trovato	C 61,30	H 7,20
$C_{13}H_{18}O_5$ Calcolato	C 61,41	H 7,08

E' insolubile nell'acqua: si scioglie invece facilmente nell'alcool e nei comuni solventi organici. Nell'acido solforico conc. si scioglie con colorazione gialla: riscaldando la soluzione solforica, assume un colore violetto scuro.

Azione del cloruro di benzoile sul 1-2-3-5-tetrametossi-benzolo. — Si sciolgono in circa 50 cc. di solfuro di carbonio gr. 5.5 di tetrametossi-benzolo e gr. 5,5 di cloruro di benzoile. Alla soluzione si aggiungono 6 gr. di cloruro di alluminio sublimato: a freddo non si ha sviluppo di HCl e il cloruro di alluminio sembra rimanere inalterato. Riscaldando a b. m. la reazione avviene poco a poco,

si svolge HCl e il cloruro di alluminio si trasforma in una massa pastosa rossastra. Dopo un'ora o due di riscaldamento si fa distillare il solfuro di carbonio che lascia come residuo una massa resinosa rossastra. Questa si decompone con acqua fredda contenente acido cloridrico e si estrae con etere.

L'etere si agita con una soluzione diluita di idrato sodico in cui si discioglie l'etere trimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-benzofenone, mentre l'etere tetrametilico rimane in soluzione eterea.

Etere trimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-benzofenone. — Si deposita come una sostanza vischiosa rossa quando si fa passare una corrente di CO_2 attraverso alla soluzione alcalina. Si purifica facendolo cristallizzare più volte dall'alcool diluito,dopo ebollizione con carbone animale. Così si ottiene in aghetti di colore giallo più o meno intenso fusibili fra 80° e 85°.

Avendo osservato che dalla ligroina bollente si deposita cristallizzato in mammelloni bianchi, cercai di portar via la sostanza colorante gialla che per mezzo delle cristallizzazioni da alcool diluito non si poteva separare. Raggiunsi questo scopo sciogliendo di nuovo il composto in NaOH, precipitandolo nuovamente con CO_2 e infine facendolo cristallizzare dalla ligroina bollente. In questa maniera si ottiene l'etere trimetilico del 2-3-4-6-tetraossi-benzofenone bianco cristallino fusibile a 87-89°.

Sostanza gr. 0,2227: CO_2 gr. 0,5456; H_2O gr. 0,1106.

Donde °/$_0$	Trovato	C 66,80	H 5,51
$C_{16}H_{16}O_5$	Calcolato	C 66,66	H 5,55

La sostanza è insolubile nell'acqua anche bollente: si scioglie invece facilmente nell'alcool, nel cloroformio, nel benzolo, nell'acetone e nel solfuro di carbonio. La soluzione alcoolica con cloruro ferrico dà colorazione rossa bruna intensa. Con acido solforico conc., la sostanza si colora in rosso vivo, poi si scioglie dando una soluzione gialla: riscaldandola diviene prima verde poi violetta scura.

Acetil-derivato. — Si prepara col metodo ordinario riscaldando l'etere trimetilico descritto con anidride acetica e acetato sodico fuso. Il prodotto greggio della reazione si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito.

Aghetti bianchi fusibili a 130-132°.

Sostanza gr. 0,2907; CO_2 gr. 0,6947; H_2O gr. 0,1437.

Donde °/$_0$	Trovato	C 65,18	H 5,50
$C_{18}H_{18}O_6$	Calcolato	C 65,45	H 5,45

E' insolubile nell'acqua. Si scioglie invece facilmente nell'alcool, benzolo, acetone, cloroformio.

2-3-4-6-tetrametossi-benzofenone. — Facendo distillare l'etere col quale era stato estratto il prodotto greggio della reazione, dopo che colla soda era stato asportato l'etere trimetilico, rimane come residuo una sostanza solida bianca rossastra. Si può purificare facendola cristallizzare dalla ligroina bollente, la quale non discioglie la resina rossa che l'accompagna.

Il medesimo tetrametossi-benzofenone si può ottenere eterificando con solfato dimetilico l'etere trimetilico precedentemente descritto. Si ha così il tetrametossi-benzofenone direttamente bianco cristallino che si purifica facendolo cristallizzare da alcool diluito. Fonde a 125-126°.

Sostanza gr. 0,2821; CO_2 gr. 0,6961; H_2O gr. 0,1523

Donde °/₀ Trovato	C 67,30	H 6,00
$C_{17}H_{18}O_5$ Calcolato	C 67,55	H 5,96

Si scioglie facilmente nel benzolo, alcool, acetone: è insolubile nell'acqua. Con acido solforico conc. la sostanza si colora in rosso, poi si scioglie colorando in giallo la soluzione: se questa si riscalda, si colora in violetto scuro, come fanno anche gli altri derivati del 1-2-3-5-tetraossi-benzolo che sopra ho descritti.

Devo qui rammentare e ringraziare il dott. Crispino Ottaviani che mi ha aiutato nella esecuzione delle esperienze riferite in questa Nota.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sulle cumarine.

Nota di G. BARGELLINI e LYDIA MONTI.

È noto che quando un persolfato agisce in soluzione alcalina a freddo sopra un fenolo, entra nell'anello benzenico un nuovo ossidrile in posizione para a quello già presente. Quando però la posizione para all'ossidrile fenico è occupata da qualche sostituente, il nuovo ossidrile entra in posizione orto a quello che già esisteva.

Numerosi esempi di questa regola sono stati riportati in una Nota che uno di noi pubblicò alcuni anni fa insieme col Dott. Au-

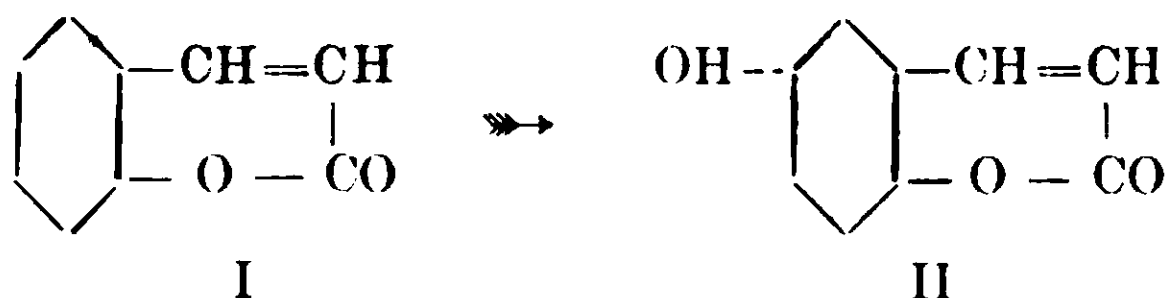
reli [1]. In questa Nota fu descritta l'azione dei persolfati sul peonolo (2-ossi-4-metossi-acetofenone) e fu dimostrato che l'ossidazione anche in questo caso avviene secondo la regola sopra riferita, senza che il gruppo $-O-CH_3$ presente eserciti una speciale azione direttiva sul nuovo ossidrile che entra nella molecola.

Noi abbiamo creduto ora interessante di studiare l'azione dei persolfati sulla cumarina nella quale l'ossidrile fenico sta, è vero, combinato col carbossile, ma in soluzione alcalina il legame lattonico è aperto e in verità si può dire che il persolfato agisce sul sale alcalino dell'acido o-ossi-cinnamico.

Si poteva prevedere nel caso della cumarina (formula I) la formazione dell'acido 2-5- diossi-cinnamico o dell'anidride (cumarina) corrispondente: però non si poteva escludere a priori che si potesse invece ottenere la α-ossi cumarina oppure la β-ossi-cumarina (acido benzo-tetronico).

Possiamo fin da ora dire che questa ultima supposizione non si è avverata: abbiamo invece ottenuta una ossi-cumarina la quale è identica alla 5-ossi-cumarina (formula II) che era conosciuta da lungo tempo.

La reazione è andata dunque secondo lo schema

```
 /\—CH=CH              OH--/\—CH=CH
|  |    |       →→        |  |    |
 \/—O — CO                 \/—O — CO
     I                          II
```

Abbiamo poi fatto reagire il persolfato di potassio nelle medesime condizioni sulla 4-metossi-cumarina (etere metilico dell'umbelliferone) (formula III).

Siccome il gruppo metossilico non disturba l'influenza direttiva che l'ossidrile presente esercita sulla posizione che va ad occupare nella molecola il nuovo ossidrile fenico che viene introdotto col persolfato, il composto formatosi (che contiene un atomo di ossigeno di più della 4-metossi-cumarina) deve contenere il nuovo ossidrile in posizione 5 e deve essere quindi una 4-metossi-5-ossi-cumarina della formula IV

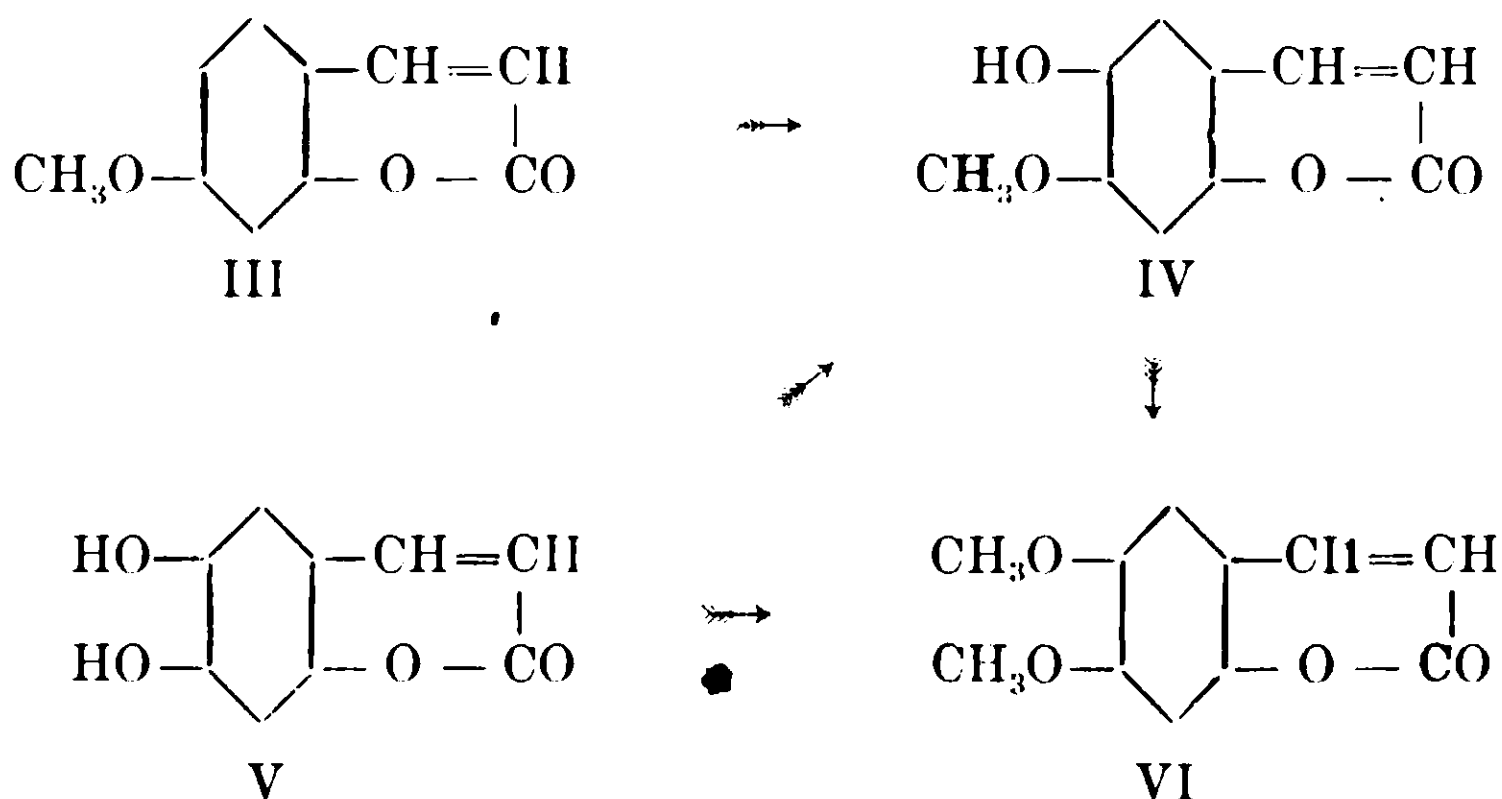
[1] Bargellini e Aureli. Gazz. chim. ital., *41* (2) 590 (1911).

—CH=CH | CH_3O— — O — CO
III

→ HO— —CH=CH | CH_3O— — O — CO
IV

↗ ↓

HO— —CH=CH | HO— — O — CO
V

→ CH_3O— —CH=CH | CH_3O— — O — CO
VI

Infatti il composto da noi ottenuto è identico all'etere monometilico della esculetina fusibile a 184° che era stato preparato da Tiemann e Will ([1]) per eterificazione parziale della esculetina (formula V). Per metiiazione completa si trasforma nell'etere dimetilico della esculetina (formula VI) identico a quello che si può avere dalla esculetina stessa.

* * *

Queste nostre esperienze sintetiche con le quali dimostriamo che all'etere monometilico della esculetina fusibile a 184° si deve assegnare la formula IV, ci permettono di portare un sicuro contributo alla conoscenza della costituzione di una sostanza naturale che appartiene al gruppo delle cumarine.

Col nome di *Scopoletina*, Eykmann ([2]) designò una sostanza contenuta nei rizomi di Scopolia japonica: in questa pianta, secondo il medesimo Eykmann, la scopoletina è contenuta ancora sotto forma di glucoside (scopolina).

La scopoletina è una sostanza della formula $C_{10}H_8O_4$. Fonde a 204°. In soluzione alcoolica o alcalina ha fluorescenza bleu. Con cloruro ferrico in soluzione acquosa dà una colorazione verde. Il suo acetilderivato fonde a 176-177°.

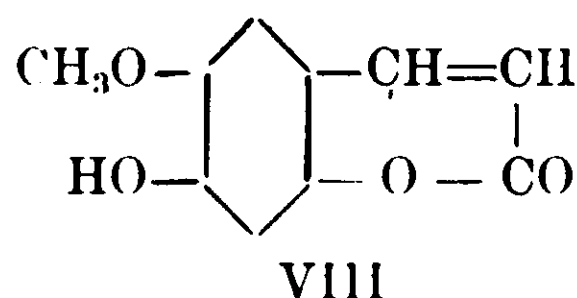
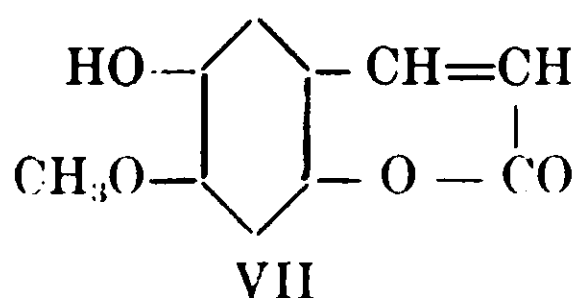
La medesima sostanza fu ritrovata in seguito nell'Atropa belladonna ([3]) nella Fabiana imbricata ([4]) nel Prunus serotina ([5]) e anche

([1]) Tiemann e Will, B., *15*, 2075 (1882).
([2]) Eykmann, R., *3*, 171 (1884).
([3]) Kunz-Krause, Arch. Pharm., 223, 701; J., *1885*, 1810.
([4]) Kunz-Krause, Arch. Pharm., 237, 1; C. B., *1899* (1) 690.
([5]) Power e Moore, Soc., *95*, 243; C. B. 1909 (1) 1489.

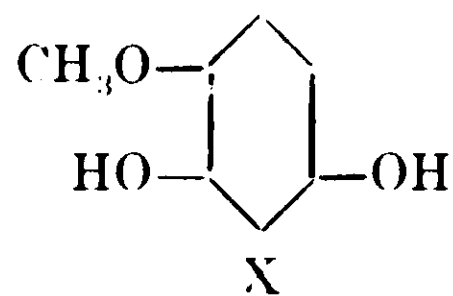
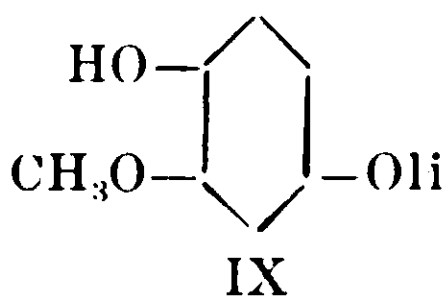
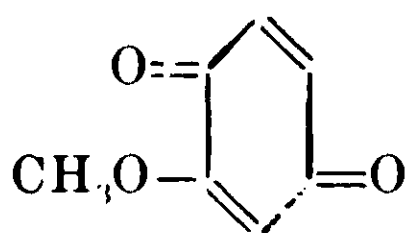
nel Gelsemium sempervirens [1] nel quale Wormley [2] l'aveva prima intravista: Sonnenschein e Robbins [3] la confusero colla esculetina. Recentemente è stata ritrovata anche nella Ipomoea orizabensis [4] e nel Convolvulus scammonia [5]. Secondo le piante in cui fu rinvenuta, fu designata anche coi nomi di *acido gelsemico* o di *acido crisatropico:* ma, dimostrato che si tratta sempre della stessa sostanza, è meglio conservare per questa il nome di scopoletina dato da Eykmann che per il primo la isolò e la studiò.

Schmidt [6] osservò cher per ebollizione con acido iodidrico si scinde in ioduro di metile e esculetina, dimostrando così che la scopoletina non è altro che un etere monometilico della esculetina. Siccome questo però è differente da quello che Tiemann e Will (loc. cit.) avevano ottenuto per eterificazione parziale della esculetina, non si sapeva a quale di questi due eteri monometilici della esculetina si doveva attribuire la formula VII e a quale la formula VIII

HO—, CH_3O— (anello) —CH=CH, —O—CO CH_3O—, HO— (anello) —CH=CH, —O—CO

VII   VIII

L'incertezza continuò fino a pochi anni fà, quando Moore [7] potè decidere la questione avendo trovato che la scopoletina fatta bollire con soluzione acquosa di KOH al 45 $^0/_0$ si scinde, dando origine ad un etere monometilico dell'ossiidrochinone, del quale potè dimostrare la costituzione. È chiaro che, eliminando la catena laterale cinnamica dalla scopoletina, si dovrebbe ottenere un etere monometilico dell'ossiidrochinone della formula IX se è vera per la scopoletina la formula VII oppure un etere monometilico della formula X se alla scopoletina si deve attribuire la formula VIII

O=, CH_3O— (anello) =O → HO—, CH_3O— (anello) —OH CH_3O—, HO— (anello) —OH

IX   X

(1) Moore, Soc., *97*. 2223 (1910); C. B. *1911* (1) 165.
(2) Wormley, Amer. J. Pharm., *42*, 1 (1870).
(3) Sonnenschein e Robbins, B., *9*, 1184 (1876).
(4) Power o Rogerson, Soc., *101*, 1; C. B., 1912 (1) 922.
(5) Power e Rogerson. Soc., *101*, 398; C. B.. 1912 (1) 1726.
(6) Schmidt, Arch. Pharm., *236*, 324 (1898): C. B., 1898 (2) 635.
(7) Moore, Soc., *99*, 1043: C. B. 1911 (2) 214.

Moore dimostrò appunto che l'etere monometilico dell'ossiidrochinone che si ottiene dalla scopoletina, corrisponde alla formula X perchè è differente dal composto della formula IX che per confronto aveva preparato dal metossi-chinone.

Perciò allo scopoletina, secondo Moore, si deve attribuire la formula VIIi.

Indipendentemente da queste ricerche fondate sulla demolizione della molecola della scopoletina, con le nostre esperienze di sintesi delle cumarine, noi possiamo portare una conferma alla formula che Moore attribuì a questa sostanza naturale.

La dimostrazione è semplice quando si pensi che non sono teoricamente possibili che due eteri monometilici della esculetina (delle formule VII e VIII). Di questi due eteri, uno è la scopoletina, l'altro è l'etere di Tiemann e Will: c'era incertezza a quale attribuire la formula VII e a quale la formula VIII.

Avendo dimostrato che l'etere monometilico della esculetina fusibile a 184°, ottenuto da noi, è 5-ossi-4-metossi-cumarina della formula VII, identico all'etere di Tiemann e Will e differente dalla scopoletina (che fonde invece a 204°) ne viene di conseguenza che la scopoletina deve essere 4-ossi-5-metossi-cumarina della formula VIIi.

Così dunque per mezzo del persolfato si può introdurre un nuovo ossidrile fenico nella molecola delle cumarine.

Se consideriamo che nel regno vegetale sono state ritrovate molte cumarine (differenti per il numero e per la posizione degli ossidrili fenici che contengono) vediamo quanto può essere interessante lo studio da noi intrapreso che ci mette a disposizione un metodo coll'aiuto del quale, partendosi da cumarine più semplici e di costituzione nota, si potrà arrivare alla preparazione sintetica di cumarine naturali più ossigenate.

PARTE SPERIMENTALE

Azione del persolfato di potassio sulla cumarina 5-ossi-cumarina.

La cumarina (gr. 5) si fa disciogliere a caldo in 15 cc. di KOH al 40 %: poi si diluisce con acqua fino al volume di 150 cc. Alla soluzione fredda si aggiunge prima 1 gr. circa di solfato ferroso

sciolto in poca acqua e infine poco per volta 15 gr. di persolfato di potassio in polvere. Il liquido si agita per circa 24 ore, sempre a temp. ordin. La soluzione che diviene di color rosso-bruno si acidifica poi con acido solforico diluito a freddo e si estrae con etere la cumarina che era rimasta inalterata nella reazione. Si riscalda infine all'ebollizione per 10 o 20 minuti per idrolizzare il composto solfonico insolubile nell'etere che, secondo le idee generalmente ammesse, è il prodotto intermedio della reazione. Dopo raffreddamento si estrae molte volte con etere.

Fatto distillare l'etere, rimane un residuo solido giallastro che si fa disciogliere a caldo in molta acqua contenente un poco di acido cloridrico, si fa bollire con carbone animale e si filtra. Per raffreddamento si deposita il prodotto in piccoli aghetti di colore giallastro chiaro.

Da 5 gr. di cumarina si ottengono gr. 0,6 circa di questa sostanza.

Fonde decomponendosi a 248-250°, come la 5-ossi-cumarina (formula II) che Pechmann e Welsh [1], avevano preparata riscaldando con acido solforico conc. una mescolanza di idrochinone e acido malico, e che Biginelli [2] aveva ottenuta poi saponificando il suo etere metilico con acido iodidrico. La nostra 5-ossi-cumarina, come quella descritta da questi AA., è difficilmente solubile nell'acqua, facilmente nell'alcool e nell'acido acetico.

Nell'acido solforico conc. si discioglie formando una soluzione scolorata: con cloruro ferrico non dà colorazione.

Un confronto diretto della nostra 5-ossi-cumarina con un campione preparato col metodo di Pechmann, ci ha mostrato meglio l'identità dei due composti. Per avere una maggior sicurezza, abbiamo preparato anche l'acetil-derivato e l'etere metilico della nostra 5-ossi-cumarina.

Acetil-derivato. — Si ottiene col metodo comune riscaldando la sostanza con 2 p. di acetato sodico fuso e 10 p. di anidride acetica.

Il prodotto greggio della reazione si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito. Si ha in aghi bianchi fusibili a 147-148°. È insolubile nell'acqua: si scioglie invece facilmente nell'alcool, etere, benzolo, cloroformio.

(1) Pechmann e Welsh, B., *17*. 1649 (1884).
(2) Biginelli. Gazz. chim. ital., *24* (2) 501 (1894).

Neil' insieme dei suoi caratteri è identico all'acetil-derivato della 5-ossi-cumarina che Pechmann e Welsh avevano descritto, ma non analizzato.

Noi abbiamo perciò sottoposto all'analisi il nostro prodotto dopo averlo seccato a 100° lino a peso costante.

Sostanza gr. 0,2227 ; CO_2 gr 0,5304 ; H_2O gr. 0,0798

Donde °/₀ Trovato	C 64,95	H 3,98
$C_{11}H_8O_4$ Calcolato	C 64,70	H 3,92

5-metossi-cumarina. — Si prepara riscaldando 1 gr. di 5-ossi-cumarina con gr. 0,4 di KOH sciolta in 25 cc. di alcool metilico e con circa 3 gr. di ioduro di metile. Dopo due ore di riscaldamento, si getta in acqua il prodotto della reazione. Si deposita una sostanza cristallina che si purifica facendola cristallizzare dall'acqua bollente.

Se deposita in aghetti appiattiti bianchi che si sciolgono facilmente nell'alcool e nell'etere, fusibili a 102-103°, come la 5-metossi-cumarina che Tiemann e Müller [1] avevano preparata per la prima volta riscaldando l'aldeide 2-ossi-5-metossi-benzoica con acetato di sodio e anidride acetica e che Biginelli (loc. cit.) aveva in seguito ottenuta eliminando CO_2 dall'acido β-carbossilico corrispondente.

Noi abbiamo osservato inoltre che è pertettamente identica a quella che noi abbiamo preparato per confronto dalla 5-ossi-cumarina ottenuta dall' idrochinone.

Non resta quindi alcun dubbio che la sostanza che si forma per azione del persolfato di potassio sulla cumarina in soluzione alcalina, non è altro che 5-ossi-cumarina.

4-metossi-cumarina (formula III)
o etere metilico dell'umbelliferone.

Si prepara prima l'umbelliferone da resorcina, acido malico e acido solforico conc. col metodo indicato da Pechmann [2]. Cristallizzato dall'acqua bollente, fonde a 223-224°.

Il suo etere metilico (che si ritrova anche in natura nella Herniaria hirsuta [3] e nei fiori della Matricaria camomilla [4]) fu da noi preparato nella maniera descritta da Tiemann e Reimer [5] riscal-

(1) Tiemann e Müller, B., *14*. 1998 (1881).
(2) Pechmann. B., *17*. 932 (1884).
(3) Barth e Herzig, M., *10*. 162 (1889).
(4) Power e Browning. Soc., *105*, 2285 (1914).
(5) Tiemann e Reimer, B., *12*. 996 (1879).

dando 4 p. di umbelliferone con KOH (1,4 p.) ioduro di metile (10 p.) e alcool metilico (100 p.). Dopo due ore di riscaldamento si getta in acqua il prodotto della reazione: si deposita così l'etere metilico dell'umbelliferone che si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool diluito o dell'acqua bollente. Foglie scolorate: fonde a 114-115°.

Azione del persolfato di potassio sulla 4-metossi-cumarina 5-ossi-4-metossi-cumarina.

Si fanno disciogliere prima 5 gr. di etere metilico dell'umbelliferone in 25 cc. di KOH al 40 °/₀ e si diluisce poi con 250 cc. di acqua. Alla soluzione fredda si aggiunge circa 1 gr. di solfato ferroso sciolto in poca acqua e infine poco per volta 20 gr. di persolfato di potassio polverizzato. Si tiene il liquido in agitazione per quasi 24 ore, mantenendolo sempre a temp. ordin. La soluzione che dapprima era gialla chiara, di mano in mano che il persolfato reagisce, diventa rosso-bruna.

Si acidifica con acido solforico diluito e freddo, e, come era stato fatto per la cumarina, si estrae con etere l'etere metilico dell'umbelliferone che era rimasto inalterato, poi si fa bollire il liquido per 20-30 minuti e, dopo raffreddamento, si estrae con etere il prodotto della reazione.

Fatto distillare l'etere, rimane come residuo una sostanza solida rossastra. Si purifica facendola cristallizzare dall'acqua calda, dopo ebollizione con carbone animale. Dalla soluzione filtrata si deposita per raffreddamento una sostanza cristallina di colore bianco giallastro.

Si scioglie facilmente nell'alcool, etere, benzolo: è insolubile nella ligroina. La sua soluzione acquosa non viene colorata dal cloruro ferrico. Nell'acido solforico conc. si scioglie senza colorarsi: la soluzione ha una leggera fluorescenza celeste. In soluzione alcoolica o acquosa non è fluorescente, neppure per aggiunta di alcali.

Dopo un'altra cristallizzazione dall'acqua bollente ottenemmo il prodotto puro, fusibile a 184°.

Sostanza gr. 0,2207; CO_2 gr. 0,5087; H_2O gr. 0,0851

Donde °/₀ Trovato	C 62,84	H 4,28
$C_{10}H_8O_4$ Calcolato	C 62,50	H 4,16

L'analisi di questa sostanza va dunque d'accordo con la formula di una ossi-metossi-cumarina.

Per tutti i suoi caratteri la sostanza da noi preparata si mostra identica a quell'etere monometilico della esculetina che Tiemann e Will (loc. cit.) avevano ottenuto per eterificazione parziale della esculetina stessa. Il suo isomero, la scopoletina, fonde invece, come è noto, a 204° e dà colorazione verde col cloruro ferrico.

Per caratterizzare meglio la sostanza da noi ottenuta, l'abbiamo trasformata in etere dimetilico della esculetina e ne abbiamo preparato ancora l'acetil-derivato.

Acetil-derivato. — Si ha, col metodo solito, riscaldando il nostro composto fusibile a 184° con anidride acetica e acetato sodico fuso. Il prodotto della reazione si purifica facendolo cristallizzare dall'alcool per aggiunta di acqua fino a intorbidamento.

Aghetti bianchi splendenti. Fonde a 164-166°.

Sostanza gr. 0,2214 ; CO_2 gr. 0,4989 ; H_2O gr. 0,0870

Donde %	Trovato	C 61,46	H 4,36
$C_{12}H_{10}O_5$	Calcolato	C 61,53	H 4,27

Il suo isomero, l'acetil-derivato della scopoletina (¹) fonde invece a 176-177°.

4-5-dimetossi-cumarina. — Si ottiene riscaldando a ricadere per 2 ore gr. 0,6 della nostra 5-ossi-4-metossi-cumarina con gr. 0,4 di KOH, cc. 20 di alcool metilico e circa 2 gr. di ioduro di metile. Dopo aver fatto distillare l'alcool metilico si riprende il residuo con poca acqua, leggermente alcalina. Si raccoglie su filtro e si fa cristallizzare il prodotto dall'acqua bollente. Si ha così in aghetti bianchi fusibili a 142-143°, come l'etere dimetilico della esculetina che Tiemann e Will (loc. cit.) avevano preparato eterificando con ioduro di metile e potassa la esculetina naturale e che poi anche Pechmann e Krafft (²) avevano ottenuto per altra via.

(¹) Power e Moore, Soc., *95*. 256 (1909). Moore. Soc., *97*. 2229 (1910).
(²) Pechmann e Krafft. B., *34*. 426. (1901).

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

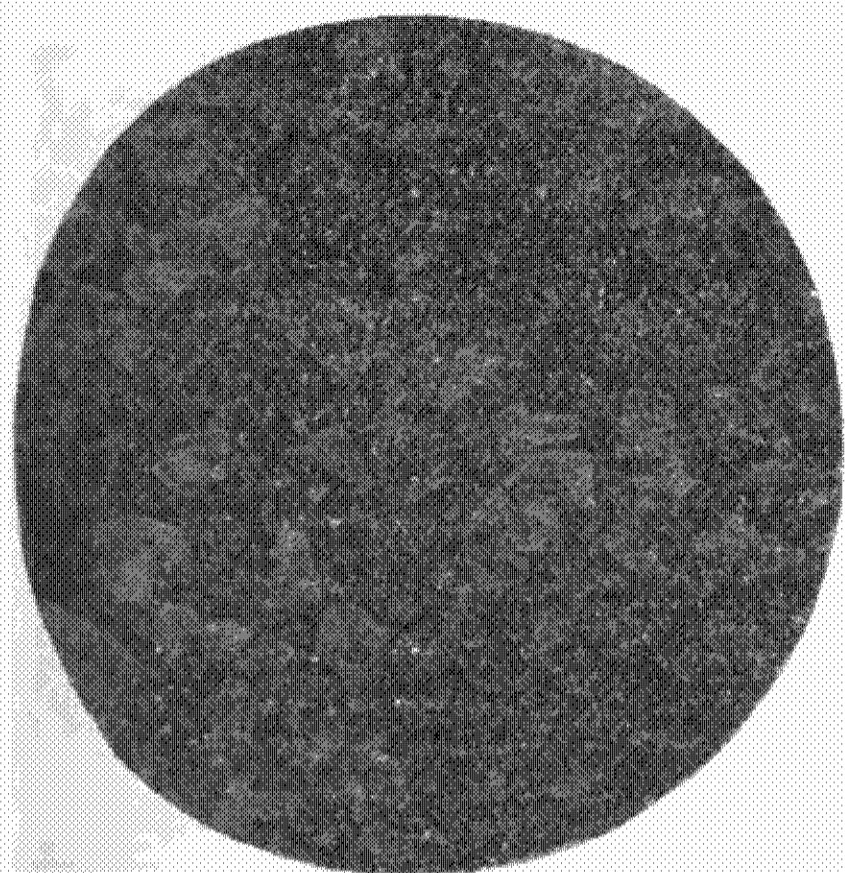
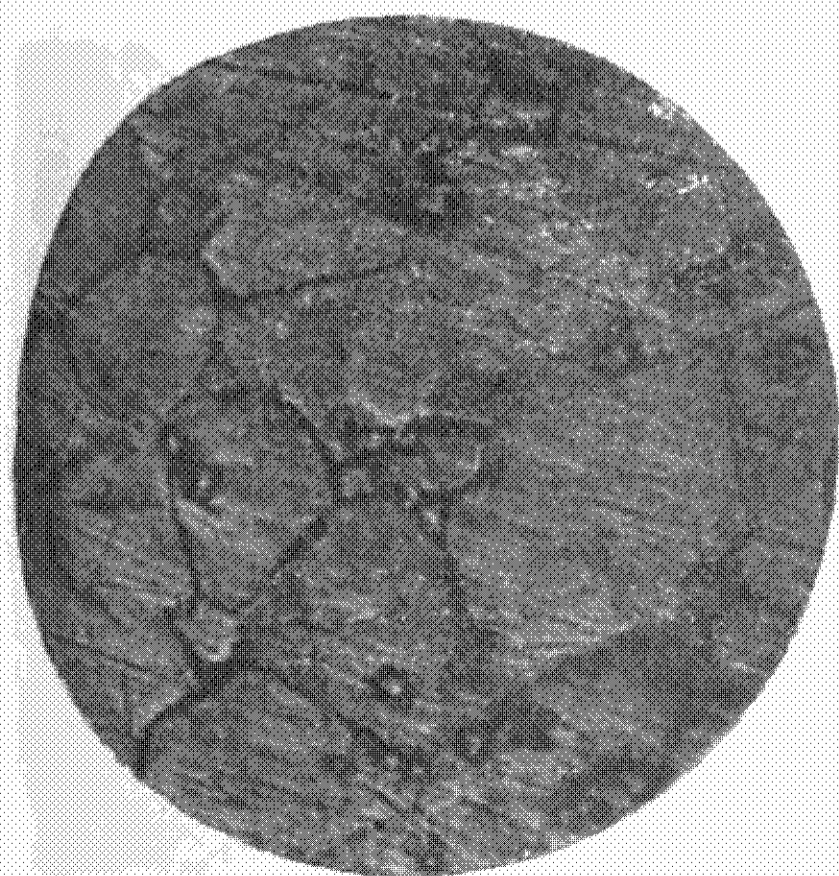
Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

N. PARRAVANO. — Sulle leghe di zinco e manganese.

Nr. 4 × 80
Fig. 1

Nr. 9 × 120
Fig. 2

Nr. 15 × 120
Fig. 3

Nr. 21 × 120
Fig. 4

La tensione superficiale e l'idratazione in soluzione

Nota di M. PADOA e G. TABELLINI

(Giunta l'8 agosto 1914).

La questione dell'associazione fra solvente e corpo sciolto, per quanto sia stata attaccata con mezzi vari, può dirsi ancora controversa, almeno dal punto di vista quantitativo. Mendelejeff [1] ammise che le molecole intere potessero dare un certo numero di idrati, ben definiti, ed in generale con poche molecole d'acqua. Appena sorta la teoria della disociazione elettrolitica, Ciamician [2] ebbe primo l'idea della idratazione degli ioni, che, come egli dice, doveva sorgere quasi come conseguenza della teoria della dissociazione.

Nei tempi più recenti, fra i più caldi fautori di una teoria degli idrati, troviamo Washburn, l'Armstrong e collaboratori, e soprattutto il Jones [3] che vede nelle deviazioni dalle leggi delle soluzioni diluite, nelle anomalie dell'assorbimento della luce, ed in altri fenomeni, altrettante prove rigorose dell'idratazione di molecole e ioni sciolti, non solo, ma vuol trarne deduzioni quantitative, calcolando il numero di molecole d'acqua combinate nei vari solvati. Non occorre dire che questi risultati quantitativi variano assai secondo il metodo seguito; così mentre Jones [4] trova, in base ai punti di congelamento, che in una soluzione circa $^1/_4$ molecolare di bromuro di litio ogni molecola del sale è associata con 17,8 molecole d'acqua, Riesenfeld e Reinhold [5] da misure della mobilità degli ioni e di numeri di trasporto trovano che, a diluizione infinita, ogni ione litio trasporta 150 a 158 molecole d'acqua ed ogni ione bromo 20, talchè ogni grammimolecola dissociata dovrebbe assumere circa 170 molecole d'acqua. Neppure la considerazione che i dati del Jones si riferiscono ad una soluzione non diluitissima, bastano a giustificare le enorme diversità dei risultati; si consideri del resto che alla concentrazione detta, il sale è dissociato per $^3/_4$ e quindi non molto lon-

(1) Zeitschr. für Physik. Chemie (1887), I, 273.
(2) Rendiconti della R. Acc. dei Lincei 1891, I, 16.
(3) Vedi ad es. Am. Chem. Journal, 23, 89 (1900) (Jones e Chambers); Iones, Journal de Chimie Physique (1905), 455; (1912), 217.
(4) Journal de Chimie Physique (1903), 489.
(5) Zeitschrift für Physik. Chemie (1909), 66, 672.

tano dalla condizione limite. Si noti ancora che secondo il Jones la idratazione in soluzione talvolta aumenta e talvolta diminuisce coll'aumentare della concentrazione, e talvolta ancora presenta un massimo ad una certa concentrazione, mentre secondo Riesenfeld e Reinhold l'idratazione massima si ha sempre a diluizione infinita. Ma forse la grande diversità dei risultati ha in parte la sua ragione nella natura stessa del fenomeno per la grande instabilità dei complessi idrati, e forse non vi ha un altro ordine di fatti in cui si debba rimanere maggiormente incerti fra la qualità fisica o chimica dell'attrazione esercitata fra le molecole del solvente e quelle del corpo sciolto. Certamente l'esistenza di sali cristallizzati con un numero più o meno grande di molecole d'acqua parla in favore della esistenza di veri composti anche in soluzione, almeno per ciò che riguarda alcune delle molecole di solvente congiunte a quelle disciolte. Se però si considera che la stabilità di molti composti (corpi racemici, composti fra metalli ecc.) è quasi completamente legata allo stato solido, viene fatto di pensare che nelle soluzioni il numero di molecole di solvente così combinate non debba essere tanto grande come certi calcoli potrebbero far credere. Il fatto che gli ioni nel migrare attraverso il solvente ne possano trascinare una forte quantità, non sembra costituire una prova che tutte le molecole di solvente trascinate siano veramente combinate.

Un'altra questione strettamente connessa a quella degli idrati in soluzione è la seguente: in qual misura il potere d'idratazione competa alle molecole intere ed agli ioni. Nessuno può dubitare che la idratazione sia possibile in entrambi; ma sembrerebbe che i più volessero ammettere che la tendenza a combinarsi col solvente fosse maggiore per gli ioni. Tuttavia vi sono certe esperienze le quali farebbero piuttosto pensare, secondo il nostro avviso, ad un potere d'idratazione uguale: il colore delle soluzioni di cloruro e bromuro di rame e di cobalto [1] non varia sensibilmente coll'aggiunta di sali

[1] Lewis, Zeitschrift für Physik. Chemie, 52 (1905), 224; 56 (1906), 223. Vedi anche Washburn, Hydrates in solution (1909). 66. 513. Che il colore delle soluzioni non abbia a che fare con la ionizzazione, almeno nella più parte dei casi, come voleva Ostwald, lo ha fatto notare per primo Magnanini (Gazz. Chim. ital., 1893: vedi anche Mem. R. Acc. Scienze Modena 1912). Ciò è stato confermato poi in modo esauriente dai recenti lavori di Hantzsch (vedi ad es., Berichte. 1911, 44, 1783).

contenenti rispettivamente ione cloro e ione bromo; varia invece se il corpo aggiunto è avido d'acqua, è ciò indipendentemente dalla qualità e dal grado di ionizzazione. Le variazioni di colore sono dunque dovute almeno in gran parte a variazioni nel grado d'idratazione, e su quest'ultima, come sul colore, non avrà dunque influenza la retrocessione della dissociazione prodotta da un eccesso di un ione comune.

Finalmente, di un'altra proprietà dei solventi non ci sembra abbiano tenuto conto tutti gli autori che si sono occupati di questo argomento: e cioè dell'associazione. Non può negarsi che la polimerizzazione del solvente possa avere un' influenza nelle sue relazioni col corpo sciolto, e ciò, sia che si consideri la questione dal punto di vista della mole dei complessi formati, sia che si voglia indagare l'origine delle variazioni di contenuto di energia durante la soluzione. Ora il solvente più comune, l'acqua, è indubbiamente polimerizzato; e ci sembra, in accordo in questo con H. E. Armstrong (1), che le molecole del corpo che si scioglie, per combinarsi con l'acqua, debbano prima di tutto depolimerizzarla; avvenuto ciò, non è detto che non si possano formare anche dei grossi complessi, ma intanto bisogna por mente al fatto, che se si considera, ad esempio, l'acqua in condizioni usuali come costituita in media da complessi $(H_2O)_3$ per arrivare nelle soluzioni ad un grado d'associazione medio uguale a quello del solvente puro, bisogna che ogni molecola o ione del corpo sciolto assuma qualche molecola semplice d'acqua.

Misure di tensione superficiale sopra delle soluzioni acquose sono state fatte in precedenza da Quincke (2), Traube (3), Buliginsky (4) ed altri; sopra miscele di acqua ed alcool sperimentò Grunmach (5) e sopra soluzioni saline in alcool Cederberg (6). Inoltre Whatmough (7) determinò il valore della tensione superficiale in molte miscele binarie. Le costanti di Eotvös vennero determinate per soluzioni acquose di cloruri, solfati e nitrati da Grabowski e Paun secondo i quali il

(1) Chemical News, 39, 28.
(2) Poggendorf Ann., 160, 565 (1877).
(3) Journal f. Prakt. Chemie, 31, 197 (1885).
(4) Poggendorf. Ann., 134, 440.
(5) Annaleu d. Physik, 38, 1018.
(6) Journal de Chimie Physique, 1911, 3.
(7) Zeitschrift für Physik. Chemie 39, 129.

grado di associazione non varia nel processo di soluzione; altre determinazioni sono dovute a Zemplèn [1] secondo il quale devesi tenere conto della dissociazione dei sali sciolti. Più interessanti per noi sono alcune misure di Linebarger [2] sopra soluzioni acquose di acido solforico, dalle quali l'A. conclude che si ha forte associazione.

Il metodo di misura da noi adottato è quello di Morgan e Higgins [3] che ha dato buoni risultati anche a M. Padoa e F. Bovini [4] nelle misure riguardanti i racemi liquidi ed i relativi componenti attivi, che vennero poi confermate perfettamente da altre misure compiute, forse nello stesso tempo, e certamente senza sapere delle nostre, da Duncan Mitchell e Clarence Smith [5] sulle medesime sostanze, col metodo dell'ascensione capillare.

Il metodo Morgan consiste nella determinazione del peso delle goccie che si staccano dall'estremità di un tubo di vetro di forma e dimensioni opportune. In realtà si misura, per mezzo di un lungo capillare preventivamente tarato, il volume di ogni goccia, e, per mezzo della densità data da un picnometro, il peso delle goccie. Tutto l'apparecchio deve essere chiuso ed immerso in un termostato, che in questo caso sarà un grande recipiente di vetro. L'agitazione dell'acqua si può fare con un molinello ad aria calda; noi abbiamo anche pensato di sospendere il molinello sopra il recipiente per mezzo di scatole a sfere come si usano per le biciclette, e ciò per evitare l'ingombro di un albero che discenda in fondo al recipiente ed il pericolo che il peso possa romperlo.

Dopo aver costruito un apparecchio adatto con un tubo d'efflusso del diametro esterno di circa mm. 6, abbiamo verificatò il suo funzionamento sopra un liquido a comportamento conosciuto, cioè il benzolo. I risultati sono i seguenti:

Da questi si calcola una costante media K=2,64 che corrisponde molto bene al valore di Morgan [6] K=2,57.

Ciò posto siamo passati al solvente che più c'interessava, l'acqua:

(1) Ann. d. Physik, 20, 873, 22. 390.
(2) Centralblatt 1900, 1, 480.
(3) Zeitschrift für Physik. Chemie, 64, 170.
(4) Vedi F. Boviui, Sull'esistenza dei racemi allo stato liquido, tesi di laurea (1912).
(5) Journal of the Chemical Society (1913), 489.
(6) Zeitschrift für Physik. Chemie, 63, 163.

Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia	Peso della goccia mg.	K
20°	77,4	77,262	
30	76,3	75,064	1.42
40	75,3	72,984	1,32
50	74,3	70,847	1,33

Il valore medio è K = 1,35; esso è soddisfacente se si considera che per mezzo dell'ascensione capillare altri autori dànno un valore medio di 1,12, e che i valori ottenuti con le goccie sono sempre un po' più elevati di quelli ottenuti con l'altro metodo.

In seguito noi abbiamo eseguito delle misure sopra soluzioni mono e triplomolecolari di cloruro ammonico; con soluzioni monomolecolari di cloruro di cobalto; con soluzioni monomolecolari di bromuro di sodio; con soluzioni monomolecolari di cloruro di magnesio e finalmente con soluzioni mono-, bi- e triplomolecolari di acido cloridrico (1). I risultati ottenuti sono i seguenti:

	Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia	Peso delle goccie in mg.	K
I NH_4Cl sol. N.	20	80,0	83,632	
	30	79,3	81,848	1,27
	40	78,5	80,004	1,25
	50	77,8	78,282	1,21
II NH_4Cl sol. 3 N.	20	79,9	81,194	
	30	78,3	78,542	1,80
	40	76,7	75,975	1,76
	50	75.2	73,519	1,67
III $Co Cl_2$ sol. N.	30	78,5	86,180	
	40	77,3	83,846	1,71
	50	76,1	81,522	1,71
IV Na Br sol. N.	30	79,4	83,128	
	40	78,3	80,869	1,50
	50	77,3	78,712	1,44

(1) Si noti che non potemmo ottenere, per cause non determinate, risultati costanti con soluzioni 2 N e 4 N di $NH_4 Cl$; con soluzioni $\frac{1}{2}$ N,2N, 3N di $Co Cl_2$, con soluzioni 2N di Na Br ed $Mg Cl_2$, con soluzioni di HCl oltre il triplonormale. Così pure non si prestarono alle misure il cloruro d'alluminio, l'allume, gli acidi bromidrico e iodidrico.

	Temperatura	Lunghezza del capillare corrispondente a 1 goccia	Peso delle goccie in mg.	K
V $MgCl_2$ sol. N.	30	23,0	30,362	
	40	21,4	78,045	1,65
	50	20,8	75,769	1,62
VI HCl sol. N.	30	23,5	80,884	
	40	23,0	79,059	1,20
	50	22,5	77,277	1,17
HCl sol. 2 N.	30	23,0	80,444	
	40	22,7	79.342	0,73
	50	22,3	77,932	0,93
HCl sol. 3 N.	30	22,4	79,828	
	40	22,1	78,690	0,73
	50	21,8	77,590	0.72

I gruppi V e VI di misure furono eseguiti con un apparecchio diverso da quello impiegato in precenza. Ogni dato è la media di molte misure.

Il valore della costante K è calcolato mediante la formula

$$K = \frac{p\left(\frac{M}{d}\right)^{\frac{2}{3}} - p_1\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_1 - t}$$

dove p e p_1 sono i pesi delle goccie [1] alle temperature t e t_1, d e d_1 sono le densità delle soluzioni a quelle stesse temperature, ed M il peso molecolare medio del liquido. Solitamente, trattandosi di un solvente puro, M sarebbe il peso molecolare del solvente stesso, $\frac{M}{d}$ ed il volume ed $\left(\frac{M}{d_1}\right)^{\frac{3}{3}}$ la superficie molecolare. Noi abbiamo creduto lecito estendere il concetto di superficie molecolare anche ad una miscela liquida, e perciò in luogo del peso molecolare del solvente abbiamo introdotto il peso molecolare medio, ottenuto prendendo in considerazione i numeri di molecole e le grandezze molecolari del solvente e del corpo sciolto.

[1] Si noti che il peso delle goccie indica direttamente il valore relativo della tensione superficiale, riferendosi naturalmente ad un medesimo apparecchio di deflusso; essa ci risulta, come ai precedenti sperimentatori, superiore per le soluzioni rispetto al solvente puro.

Si noti però che questa variazione non implica, per soluzioni poco concentrate come le nostre (nei riguardi dei rapporti molecolari), che piccole differenze di K; e se si volesse obbiettare che la superficie di una soluzione potrebbe essere costituita da puro solvente, si può mostrare facilmente che mantenendo ad M il valore del solvente, K varia assai poco; così nel gruppo I scenderebbe soltanto da 1,24 a 1,155 [1]. Ed ora veniamo a considerare i risultati; nel gruppo I abbiamo per soluzioni monomolecolari una costante leggermente superiore a quella dell'acqua, e per soluzioni trimolecolari una costante leggermente inferiore, ciò che starebbe ad indicare che nel primo caso sarebbero combinate poche molecole d'acqua, e che la associazione si farebbe più sensibile nelle soluzioni triplomolecolari, così da formare complessi di mole un po' maggiore di quelli dell'acqua pura.

Nei gruppi II. III e IV abbiamo ottenuti con soluzioni monomolecolari valori di K leggermente più alti di quelli dell'acqua, ciò che starebbe ad indicare una limitata associazione fra solvente e corpo sciolto, per quanto riesca difficile comprendere da qual causa provengano gli aumenti nei valori di K rispetto all'acqua.

I migliori risultati, secondo il nostro avviso, li abbiamo ottenuti nel gruppo V con soluzioni di acido cloridrico; risultati che crediamo ci autorizzino a dare alle misure di tensione superficiale il valore di un criterio, almeno approssimativo, per giudicare della quantità di solvente combinata al soluto. E' indubitato che l'acido cloridrico si combina con l'acqua: la sua grande solubilità, l'innalzamento del punto d'ebullizione rispetto all'acqua, l'assenza di proprietà acide in soluzioni non acquose, ne sono altrettante prove. Ora ciò è rivelato chiaramente anche dai valori di K che per soluzioni normali sono di 1,17 a 1,20, per soluzioni doppio normali variano da 0,73 a 0,93 e per soluzioni triplonormali du 0,72 a 0.73. Per quanto noi sappiamo, non sono mai state trovate per altri liquidi, costanti così basse, che indicano fortissima associazione. Dalla diminuzione, prima

(1) Guye, in una recente pubblicazione Journal de Chimie et de Physique (1911), 503, sostiene che non si può dar fede alle misure della tensione superficiale nei riguardi della costituzione interna di un liquido; in altri termini, un composto che può esistere all'interno, potrebbe non esistere, secondo Guye, alla superficie, o viceversa. Noi crediamo che per giudicare su tale questione occorrano degli studii piezochimici; in ogni caso sarà sempre interessante accertare lo stato molecolare alla superficie dei liquidi.

rapida, poi più lenta dei valori di K sembra si possa arguire che nelle soluzioni triplo normali il massimo dell'associazione è quasi raggiunto; si noti che il rapporto molecolare corrispondente è per soluzioni normali 1 H Cl: 54,3 H_2O; per soluzioni doppio normali 2 H Cl: 53,2 H_2O; e per soluzioni triplo normali 3 H Cl: 52,2 H_2O.

Le presenti esperienze non ci hanno dato risultati esaurienti, sia perchè non tutte le sostanze prese in esame si prestavano a misure con questo metodo, sia ancora perchè le misure stesse non potevano estendersi entro larghi limiti di concentrazioni. Tuttavia ci sembra che i dati esposti sieno tali da rendere abbastanza promettente un'estensione delle ricerche in questo senso.

Bologna — Istituto di Chimica Generale.

Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici

Nota II di L. MASCARELLI e F. NIGRISOLI

(Giunta il 26 settembre 1914)

In una Nota precedente a proposito della stereochimica dei derivati della decaidronaftalina ([1]) uno di noi osservava, che non soltanto i derivati della decaidronaftalina presentano una costituzione, che non permette l'esistenza di tutti gli stereoisomeri prevedibili dalla teoria, ma molti altri composti dovevan mostrare la stessa particolarità. Infatti si faceva allora notare come, se uno dei due atomi di carbonio centrali 9 e 10 (vedi per le notazioni l. c.) diventa asimmetrico in seguito alla presenza di gruppi costituenti nei nuclei, anche l'altro diventa asimmetrico e, a causa della esistenza di due nuclei (di cui fanno parte contemporaneamente i due carboni detti) se l'un carbonio assume rotazione positiva, l'altro deve assumerla negativa. Ne vien di conseguenza, che le sostanze binucleari, che contengono solo i due carboni centrali (9 e 10) asimmetrici, possono esistere solo in due forme attive, anzichè in quattro, come vorrebbe la teoria generale: $2^2 = 4$. E cioè sono capaci di esistenza reale solo gli isomeri A e B; non C e D

	A	B	C	D
C_9	+	—	+	—
C_{10}	—	+	+	—

([1]) L. Mascarelli: Sulle due forme del decaidro-β-naftolo. R. Accad. Lincei *1911*, II 223 e Gazz. Chim., II, *1912*, 11, 12.

pei quali sarebbe richiesta la formazione di nuclei contorti, ciò che già abbiamo visto (l. c.) non potersi ammettere, perchè contrario alla stabilità del complesso ciclico.

I composti otticamente attivi studiati, che contengono due nuclei nella loro molecola, non sono molti e sono assai pochi in confronto del numero noto di sostanze stereoisomere a catena aperta: essi appartengono quasi esclusivamente alla serie dei terpeni, pei quali è pure stato osservato che, in alcuni casi in cui la teoria fa prevedere l'esistenza di due serie di isomeri, in pratica invece ne esiste una sola, poichè il composto dovrebbe assumere una conformazione assai instabile o strana (anelli contorti).

Una sostanza binucleare, che soddisfa alla condizione di avere solo i due carboni centrali asimmetrici è la decaidrochinolina. Già in questo stesso laboratorio Veneziani aveva intrapreso ricerche per la scissione di questa base: egli espose i primi risultati in una Nota preliminare [1]. La piccola quantità di sostanza che egli aveva a sua disposizione, se pur gli permise di dimostrare, che realmente la base sintetica è scindibile in due antipodi ottici, non gli fu sufficiente per stabilirne con sicurezza le costanti fisiche. Noi abbiamo ripreso lo studio coll'intento di completarlo, anche perchè esso costituisce il complemento di altre ricerche, che stiamo compiendo su varie sostanze che si possono riferire al medesimo tipo di asimmetria molecolare.

Avvertiamo che nella serie delle idrochinoline sono già state fatte parecchie scissioni di antipodi ottici, specie da ricercatori inglesi, però non ci è noto che esse riguardino il caso in cui l'attività ottica sia prodotta dai due carboni centrali 9 e 10, ma solo da atomi facenti parte di un solo nucleo.

La preparazione della decaidrochinolina col metodo di Bamberger e Williamson [2] cioè per riduzione della chinolina con acido iodidrico e fosforo in tubi chiusi, è assai lunga, specie se vuolsi avere una certa quantità di prodotto; noi non avevamo a nostra disposizione un apparecchio ad alta pressione del tipo di quello adoprato da Ipatiew [3] con cui questi ottenne facilmente la decaidrochinolina,

(1) R. Acc. Lincei, *1913*, II, 155.
(2) Ber. d. d. chem. Ges., *27*, 1465 (1894).
(3) Ber. d. d. chem. Ges. *41*, 992 (1908).

però ora che l'impiego dei metalli colloidali, specie del gruppo del platino, ha ricevuto larga applicazione nei metodi di riduzione di sostanze organiche, e dopo che lo Skita [1] ha indicato un procedimento assai semplice per ottenere il platino ed il palladio fortemente attivi e stabili allo stato colloidale descrivendo anche il metodo di facile riduzione della chinolina, noi ci siamo potuti preparare una quantità di base sufficiente per lo scopo.

Operammo con gr. 19,3 di decaidrochinolina pura (p. t. 48,5°; p. eb. 203-05° a 760 mm. su potassa fusa) che vennero neutralizzati con acido cloridrico (p. f. del cloridrato 276-77°) e poi trattati con la quantità teorica di bromocanforsulfonato di argento. I primi cristalli, che si separarono, erano costituiti dal *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina, fondevano a 239-40° e possedevano

$$[\alpha]_D^{25} + 71^o.06 ; [M]_D^{25} + 320^o.0 :$$

in soluzione acquosa. Dalle acque madri si ebbe una porzione (fra le altre) fondente a 175° e avente

$$[\alpha]_D^{25} + 61^o.3 ; [M]_D^{25} + 276.0$$

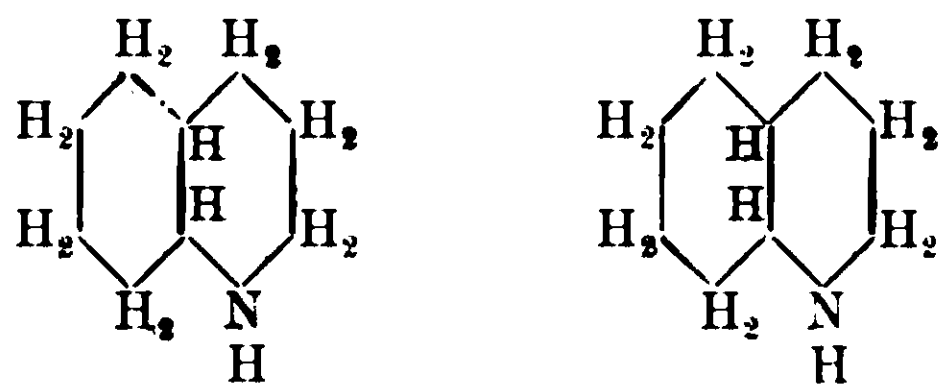
che era costituita dal *d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina. Da entrambi questi sali fu posta in libertà la decaidrochinolina: dal primo si ebbe la forma destra, fondente a 75-76° e $[\alpha]_D^{25} + 4^o.81$ $[M]_D^{25} + 6^o.69$ in soluzione alcoolica; dal secondo la torma sinistra, fondente a 74-75° e $[\alpha]_D^{25} + 4^o.5$; $[M]_D^{25} + 6^o.3$. La miscela a parti uguali di base destra e levogira fondeva a 48°.5: gli antipodi quindi fondono a circa 27° più alto della base inattiva.

Il cloridrato di destro fondeva a 302-03°, quello di levo a 304°-05°; la miscela dei due a parti uguali fondeva 274-75° che è la temperatura di fusione del cloridrato della base sintetica.

Anche i cloridrati degli isomeri attivi fondono parecchio più alto del cloridrato attivo.

La difficoltà di ottenere il *d*-bromocantorsulfonato di *l*-decaidrodrochinolina coi caratteri sopraríportati (vedi parte sperimentale) dipende con ogni verosimiglianza dalla esistenza di forme isomeriche dell'acido *d*-bromocanforsulfonico. ma di ciò diremo in una prossima Nota.

(1) Ber. d. d. chem. Ges., 45, 3591 (1912).

Per conseguenza la decaidrochinolina, che si ottiene per riduzione completa della chinolina, è da ritenersi come un prodotto racemico scindibile in due antipodi corrispondenti ai tipi A e B, ai quali spettano le costituzioni:

Anche qui, come già abbiamo visto a proposito del decaidro-β-naftolo (l. c.) gli isomeri della decaidrochinolina prendono origine dal modo con cui viene colmato il doppio legame centrale nel processo di idrogenazione, non essendo indifferente se l'idrogeno rompe il legame doppio centrale a destra o a sinistra del piano che, nel primitivo prodotto non saturo, conteneva i due nuclei.

E' evidente che nelle stesse condizioni di asimmetria molecolare si trovano la decaidroisochinolina ed i suoi derivati, come pure gli indoli completamente idrogenati, giacchè se le tetraidrochinoline sono gli omologhi nel nucleo (Ringhomologe) dei diidroindoli, le decaidrochinoline lo sono degli ottoidroindoli, ecc.

PARTE SPERIMENTALE.

Come è noto la decaidrochinolina fu preparata per la prima volta da Bamberger e Williamson [1] per riduzione della chinolina mediante acido iodidrico e fosforo in tubi chiusi; si ha però rendimento scarso in prodotto completamente idrogenato. Col processo di riduzione di Ipatiew [2] cioè in presenza di ossido di nichel a 240° e sotto forte pressione di idrogeno si può avere con facilità dalla chinolina, però questo procedimento richiede un apparecchio speciale. Più tardi Skita [3] insegnò il modo di prepararla mediante riduzione a temperatura ordinaria in presenza di platino colloidale e questo è certamente il procedimento più semplice e più rapido per ottenere in buona quantità la decaidrochinolina. Ultimamente Sabatier [4] ha

[1] Ber. d. d. chem. Ges. *27*, 1475 (1894).
[2] Ber. d. d. chem. Ges. *41*, 992 (1908).
[3] Ber. d. d. chem. Ges. *45*, 3593 (1912).
[4] C. r. *158*, 309 (1914).

avuto un rendimento del 65 % in decaidrochinolina facendo passare aria satura di vapori di chinolina su nickel ridotto e mantenuto a 130-140°.

La decaidrochinolina necessaria fu da noi preparata seguendo esattamente le indicazioni di Skita. Il prodotto della riduzione venne reso alcalino, indi distillato in corrente di vapor d'acqua: così passò un olio più leggero dell'acqua, incoloro, a reazione fortemente alcalina. La separazione della decaidrochinolina dagli altri derivati meno idrogenati, che potessero essere presenti, venne operata mediante l'acido acetico. Cioè si rese lievemente acido per acido acetico il liquido distillato, così tutta la decaidrochinolina passò in soluzione, poi si estrasse il liquido acido con etere (il quale asporta la chinolina eventualmente inalterata, la tetra- e l'esaidrochinolina se presenti).

Il liquido acetico venne reso fortemente acido per acido cloridrico indi evaporato a b. m. Rimase un residuo cristallino bianco, che senza ulteriore purificazione fondeva a 270°. Ricristallizzato dall'acqua cloridrica fondeva a 276-277°.

In tal modo ci preparammo gr. 19,3 di decaidrochinolina pura, distillata su potassa caustica, bollente a 203-205° e 760 mm. e solidificante a 48,5°. Essa era costituita da un liquido incoloro, di odore basico sgradevole accompagnato da lievissima traccia di odor di menta: aveva grande tendenza a cristallizzare in bellissimi prismi bianchi lunghi parecchi centimetri.

Durante la preparazione della decaidrochinolina col metodo di Skita abbiamo avuto occasione di notare come non tutte le operazioni di riduzione riescano quantitative: la riduzione fino a tetraidrochinolina avviene facilmente, ma poi prosegue stentatamente e spesso si arresta. Immaginando che nel primo periodo di riduzione fino a tetraidro il platino potesse aver perduto la sua attività, abbiamo provato a sottoporre alla riduzione la tetraidrochinolina con platino colloidale preparato al momento, ma non abbiamo avuto risultati migliori. Le cause di questo ancora ci sfuggono. (Troviamo ora in un resoconto della Chemiker Zeitung [1] che anche lo Skita ha osservato lo stesso fatto).

La separazione dei due antipodi si fece salificando la decaidrochinolina con acido *d*-bromocanforsulfonico e separando per cristallizzazione frazionata i due sali. Perciò la base venne neutralizzata

[1] Chemiker Zeitung, *1914*, 605.

con acido cloridrico normale, poi la soluzione assai diluita fu trattata a b. m. colla quantità teorica di una soluzione acquosa di bromocanforsulfonato d'argento: si filtrò dal cloruro d'argento e si concentrò a b. m. il filtrato.

d-Bromocanforsulfonato di d-decaidrochinolina. — Dopo le prime concentrazioni si ebbero cristalli bianchi prismatici, fondenti a 235-38°. Essi vennero ricristallizzati dall'acqua, dove sono facilmente solubili a caldo: a seconda che il raffreddamento della soluzione avviene più o meno rapidamente si ottengono lunghi cristalli prismatici, ben sviluppati, translucidi, oppure aggruppamenti sferoidali di piccoli aghetti bianchi, assai fragili e duri dal p. f. 239-40°. Essi cristallizzano anidri ed hanno la composizione centesimale corrispondente al bromocanforsulfonato di decaidrochinolina.

Infatti:

Gr. 0,1569 di sostanza seccata a 110° diedero gr. 0,2930 di CO_2 e gr. 0,1048 di H_2O

in 100 parti:

Calcolato per $C_{19}O_{32}O_4NBrS$: C 50.63; H 7,16

trovato: C 50,93; H 7,47

Questo sale è solubile a caldo in alcool etilico e metilico, dai quali ricristallizza in grossi cristalli bianchi simili a quelli dall'acqua; è molto solubile in acido acetico e cloroformio; poco solubile in benzolo anche alla ebollizione, da cui si riottiene in aghetti esili e corti; praticamente insolubile in acetone e etere acetico bollenti.

Determinazione del potere rotatorio:

In 50 cc. di soluzione erano contenuti

I.	gr.	1.0151	di sostanza	(soluz.	acquosa)
II.	»	0,5102	»	»	»
III.	»	0.4086	»	»	»
IV.	»	0,4052	»	»	»
V.	»	0,4013	»	»	»
VI.	»	0,1605	»	»	»

e si ebbero i valori seguenti (in tubo da 2 decimetri):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Concentr.	2,03	1,02	0,82	0.81	0,80	0.32
α	+ 2°,82	+ 1°,46	+ 1°,16	+ 1°,14	+ 1°,16	+ 0°,45
$[\alpha]_D^{25}$	+ 69°,53	+ 71°,54	+ 70°.98	+ 71°,90	+ 72°,26	+ 70°,09
$[M]_D^{25}$	+ 313°,1	+ 322°,1	+ 319°,6	+ 323°,8	+ 325°,4	+ 315°,6

Per cui possiamo ritenere come media i valori:

$$[\alpha]_D^{25} \quad + \quad 71^\circ{,}06 \quad ; \quad [M]_D^{25} \quad + \quad 320^\circ{,}0$$

che risultano trascurando i valori della VI concentrazione, perchè troppo debole.

In soluzione alcoolica ed in tubo di 2 decimetri si ebbero i valori seguenti:

In 25 cc. di soluzione eran contenuti:

I.	gr.	1,1178	di sostanza
II.	»	0,8263	»
III.	»	0,6097	»
IV.	»	0,4919	»
V.	»	0,3050	»

	I. +	II.	III.	IV.	V.
Concentr.	4,47	3,30	2,44	1.97	1,22
α	+ 6°,69	+ 4°,79	+ 3°,60	+ 2°,93	+ 1°,68
$[\alpha]_D^{25}$	+ 74°,81	+ 72°,47	+ 73°,80	+ 74°,46	+ 68°,88
$[M]_D^{25}$	+ 336°,9	+ 326°,3	+ 332°,3	+ 335°,3	+ 310°,2

+ in soluzione soprasatura

e come media:

$$[\alpha]_D^{25} \quad + \quad 72^\circ{,}88 \quad ; \quad [M]_D^{25} \quad + \quad 328^\circ{,}2$$

d-Decaidrochinolina. — Da gr. 15 del sale predetto, cristallizzato ripetutamente dall'acqua, fu posta in libertà la base trattandolo a freddo con eccesso di soluzione di idrato potassico ed estraendo il liquido alcalino con etere. Dalla soluzione eterea, seccata su potassa fusa, venne scacciato l'etere: rimase un olio incoloro, che subito solidificò in aghi bianchissimi, lunghi parecchi centimetri. Essi fondevano a 70°-74°. Tutto il prodotto fu ancora purificato distillandolo su idrato potassico e si ebbero così gr. 3 di liquido bollente a 200-202° e 760 mm. che tosto solidificava in massa bianca compatta, fondente a 75-76° dopo lieve contrazione a 70°.

La titolazione ed il dosamento dell'azoto diedero valori richiesti per la decaidrochinolina. Infatti: gr. 0,1150 di sostanza richiesero cc. 8,1 di HCl normaldecimo (metilorange):

Gr. 0,1973 di sostanza diedero cc. 17,3 di N a 24° e 762 mm.

In 100 parti:

Calcolato $C_9H_{17}N$: N 10,09; HCl (occorrente alla neutraliz.) 26,20

trovato: N 9,82; HCl » » 25,69

La determinazione del potere rotatorio fu fatta in soluzione alcolica con tubo di 2 dm., essendo la decaidrochinolina poco solubile in acqua.

In 25 cc. di soluzione erano contenuti:

+ I	gr.	0,1437	di sostanza	(in soluzione	acquosa +).
II	»	0,7110	»	»	alcolica
III	»	0,8000	»	»	»
IV	»	0,8888	»	»	»
V	»	1,0000	»	»	»

e si ebbero i seguenti valori:

	+ I	II	III	IV	V
Concentr.	0,57	2,84	3,20	3,55	4,00
α	+ 0,06	+ 0 26	+ 0.32	+ 0,35	+ 0,38
$[\alpha]_D^{25}$	+ 5°.22	+ 4°,57	+ 5°,00	+ 4°.92	+ 4°,75
$[M]_D^{25}$	+ 7°.26	+ 6°,36	+ 6°,95	+ 6°.85	+ 6°,61

per cui possiamo ritenere come media in soluzione alcoolica:

$$[\alpha]_D^{25} = + 4^\circ{,}81 \quad ; \quad [M]_D^{25} = + 6^\circ{,}69.$$

La *d*-decadrochinolina è solida alla temperatura ordinaria, fonde circa 27 gradi più alto della decaidrochinolina sintetica. Ha reazione alcalina forte. Il suo odore ricorda un po' quello delle basi grasse e fuggevolmente quello di menta. Attira l'umidità e l'anidride carbonica. Ha grande tendenza a cristallizzare in lunghi prismi.

È solubilissima in etere, alcool e negli ordinari solventi organici, assai poco in acqua.

Cloridrato di d-decaidrochinolina. — Si ottiene con tutta facilità concentrando a b. m. la soluzione cloridrica della base. Cristallizza anidro dalle soluzioni acquose concentrate in bei cristalli compatti, trasparenti e ben sviluppati, i quali se sono puri fondono a 303-04° imbrunendo lievemente, se non sono perfettamente puri anneriscono verso i 290° e si trasformano in liquido nero a 302-03°. Il dosamento dell'azoto diede i valori seguenti:

Gr. 0,1964 di sostanza diedero cc. 14,1 di N a 23°,5 e 763 mm. in 100 parti:

Calcolato per $C_9H_{18}NCl$: N 7,97

trovato: N 8,05

Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

d-Bromocanforsulfonato di l-decaidrochinolina. — Procedendo nella concentrazione delle acque madri da cui si separò il *d*-bromocanforsulfonato di *d*-decaidrochinolina, il liquido si fa sempre più denso. Dalla massa gommosa si deposita a poco a poco una polvere bianca cristallina, che è costituita dalle ultime porzioni del sale di *d*-decaidrochinolina.

Dopo alcuni giorni tutta la massa si trasforma in squame cristalline e dure fondenti tra 80-90°.

Le prove fatte ci mostrarono che per purificare questa parte più solubile era vantaggioso rimettere prima in libertà la base e poi di nuovo salificarla con acido bromocanforsulfonico. Perciò, dopo aver reso alcalino il prodotto e distillato in corrente di vapor d'acqua la base, si titolò questa con acido solforico normaldecimo, indi si trattò colla quantità stechiometrica di bromocanforsulfonato di bario. Dopo filtrazione si concentrò il liquido a b. m. fino a piccolo volume.

Ottenemmo così dei cristalli compatti, ben sviluppati, trasparenti, aventi aspetto differente dai precedenti, i quali rammollivano a 155° e fondevano a 165-67°. Per ulteriore concentrazione delle acque madri non si riesce ad avere frazioni ben cristallizzate, ma solo della polvere microcristallina con punti di fusione non netti. Dopo vari tentativi per la purificazione riuscimmo nel modo seguente. Dal liquido da cui era stata separata la maggior parte del bromocanforsulfonato della base destra venne scacciata quasi tutta l'acqua a b. m. rimase una massa densa gommosa giallastra, che col riposo di alcuni mesi si rapprese tutta in massa cristallina bianca. Tale sostanza fu sciolta nella minor quantità di alcool assoluto e poi vi si aggiunse etere: i primi cristalli che si separarono col tempo erano trasparenti, incolori, ben sviluppati, rammollivano a 200-208° e si trasformavano in liquido giallo a 215°; un'ulteriore ricristallizzazione dall'acqua dimostrò trattarsi ancora di bromocanforsulfonato di destro-decaidrochinolina.

Proseguendo nell'aggiunta di etere si ottennero varie frazioni cristalline di aspetto diverso da quella precedente, aventi punti di fusione non ben definiti tra 170°-200° (v. particolari nella Nota prossima): per ripetuta cristallizzazione da alcool ed etere di alcune di queste frazioni si riuscì ad isolare una parte cristallina rammollentesi a 175° e fondente a 192° la quale all'analisi chiede i valori richiesti pei bromocanforsulfato di decaidrochinolina. Infatti:

1. Gr. 0,1986 di sostanza diedero gr. 0,3756 di CO_2
e gr. 0,1308 di H_2O;

II. Gr. 0,1793 di sostanza diedero gr. 0,3306 di CO_2
e gr. 0,1184 di H_2O

in 100 parti:

Calcolato per $C_{19}H_{32}O_4NBrS$		trovato	
		I	II
C	50,63	51,48	50,29
H	7,16	7,31	7,39

La determinazione del potere rotatorio in soluzione acquosa ed in tubo di 2 decimetri ha dato i valori:

In 25 cc. di soluzione vi erano:

I	gr.	0,9850	di sostanza
II	»	0.9276	»
III	»	0,9186	»

	I	II	III
Concentrazione	3,94	3,71	3,67
α	$+$ 4°,85	$+$ 4°,56	$+$ 4°,48
$[\alpha]_D^{25}$	$+$ 61°,55	$+$ 61°,45	$+$ 60°,96
$[M]_D^{25}$	$+$ 277°.2	$+$ 276°,7	$+$ 274°,5

quindi come media abbiamo:

$$[\alpha]_D^{25} \quad + \quad 61°,3 \quad ; \quad [M]_D^{25} \quad + \quad 276,0$$

Invece in soluzione alcolica si ebbero i valori seguenti: in 25 cc. di soluzione vi erano:

I	gr.	1,3920	di sostanza;
II	»	0,9439	»
III	»	0,7287	»
IV	»	0,6957	»
V	»	0,3643	»

	I	II	III	IV	V
Concentrazione	5,57	3,77	2,91	2,78	1,46
α	$+$ 8°,23	$+$ 5°,65	$+$ 4°,35	$+$ 4°,08	$+$ 2°,28
$[\alpha]_D^{25}$	$+$ 73°,93	$+$ 74°,83	$+$ 74°,63	$+$ 73°,30	$+$ 78°,21
$[M]_D^{25}$	$+$ 332°,9	$+$ 336°,9	$+$ 336°,0	$+$ 330°,1	$+$ 352°,2

e come media (tralasciando la V troppo diluita):

$$[\alpha]_D^{25} + 74,2 \; ; \; [M]_D^{25} + 334,0$$

Un'ulteriore purificazione del *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina si ebbe ponendo in libertà la base, come è detto dopo, e risalificandola con acido bromocanforsulfonico: dalla soluzione acquosa concentrata si separarono bellissimi cristalli prismatici, trasparenti, duri, ben sviluppati, i quali rammollivano a 171-72°, fondevano in liquido lievemente torbido a 175°; per ulteriore riscaldamento questo liquido anneriva a 270° e si scomponeva rapidamente a 285°. Anche dall'alcool si ebbero grossi cristalli trasparenti come quelli dall'acqua.

l-Decaidrochinolina. — Dal sale precedente venne posta in libertà la base alcalinizzando con idrato di bario e distillando poi con vapor d'acqua: passò tosto un liquido incoloro, rifrangente, meno denso dell'acqua, poco solubile in essa, con odore di basi grasse, che tosto solidificò in prismi bianchi. Questi, compressi fra carta bibula e seccati nel vuoto su potassa, fondevano a 70-72° dopo rammollimento a 68°. Vennero ridistillati su potassa fusa e si ebbe un liquido incoloro, rifrangente, che bolliva a 200-201° (760 mm.) e che per raffreddamento subito si rapprendeva in massa cristallina fondente a 74-75° dopo rammollimento a 70°.

La determinazione dell'azoto diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2117 di sostanza diedero cc. 18,6 di N a 23° e 761 mm.

in 100 parti:

Calcolato per $C_9H_{17}N$: N 10,09

trovato: N 9,86

La determinazione del potere relatorio venne fatta in tubo di 2 decimetri ed in soluzione alcoolica, perchè in acqua la sostanza è troppo poco solubile (1,15 di base in 100 di acqua a 25°).

In cc. 25 di soluzione vi erano:

I. gr. 1,8290 di sostanza;
II. » 1,3780 »
III. » 0,6890 »

	I	II	III
Concentrazione	7 ,31	5, 51	2 ,75
α	— 0°,67	— 0°,50	— 0°,24
$[\alpha]_D^{25^0}$	— 4°,58	— 4°,54	— 4°,35
$[M]_D^{25^0}$	— 6°,37	— 6°,32	— 6°,05

Quindi in media:

$[\alpha]_D^{25^0}$ — 4°,5 ; $[M]_D^{25^0}$ — 6°,3

Questo valore concorda assai bene con quello del suo antipodo (+ 6°,69) inoltre il punto di fusione della *l*-decaidrochinolina è uguale a quello della base destra, e la miscela a parti uguali di destro e levo-base fonde a 48°,5, cioè alla temperatura di fusione della base sintetica.

Cloridrato di l-decaidrochinolina. — Si ottiene evaporando la soluzione cloridrica della base: cristallizza da acqua cloridrica in bellissime tabule trasparenti, dure, che anneriscono lievemente a 300° e fondono in un liquido incoloro a 305° che poi tosto si scompone. Esso cristallizza anidro. Il dosamento dell'azoto ci diede:

Gr. 0,1918 di sostanza diedero cc. 14,3 di N a 22° e 760,5 mm. iu 100 parti

Calcolato per $C_9H_{18}NCl$	Trovato
N7 . 97	8.40

Il suo potere rotatorio in soluzione acquosa è assai debole.

La miscela a parti uguali di cloridrato di destro e di cloridrato di levo-decaidrochinolina fonde a 274-75°, cioè alla stessa temperatura a cui fonde il cloridrato della decaidrochinolina sintetica. Un campione di questo, da noi preparato, era in cristalli compatti, assai grandi, bianchi (dall'acqua): anneriva lievemente a 265° e fondeva in liquido nero a 276-277°. Dall'alcool s'ebbe in prismetti bianchi, compatti, raggruppati a rosette, p. f. 275-276°.

Raggruppiamo nel seguente specchio le principali costanti trovate:

	p. f.	p. eb.	in soluzione acquosa		in soluz. alcoolica	
			$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$
d-decaidrochinolina	75-76°	200-02 (760mm.)	—	—	+ 4°,81	+ 6°,69
l- »	74-75°	200-01 (»)	—	—	— 4°,5	— 6°,3
d-bromocanforsulfonato di destro	239-40°	—	+ 71°,06	+ 320°,0	+ 72°,88	+ 328°,
d-bromocanforsulfonato di levo	175°	—	+ 61°,3	+ 276°,0	+ 74°,2	+ 334°,
cloridrato di destro	303-04°	—	—	—	—	—
» di levo	304-05°	—	—	—	—	—

*
* *

In queste ricerche, dopo che furono separati i cristalli di *d*-bromocanforsulfonato di destro decaidrochinolina, si ottiene, oltre a varie frazioni cristalline, delle quali diremo in una prossima Nota, un residuo gommoso abbondante, che mostra debole tendenza a cristallizzare e che venne per ora trascurato non essendo noi ancora riusciti a purificarlo.

Bologna. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Influenza del solfo colloidale sul punto di congelamento delle soluzioni acquose di alcuni elettroliti

Nota di M. RAFFO e G. ROSSI

(Giunta il 29 ottobre 1914)

In una nota precedente [1] abbiamo dimostrato come la presenza di solfo colloidale, influisca grandemente sopra la conducibilità elettrica dei cristalloidi, acido solforico e solfato di sodio, che esistono sempre nelle soluzioni colloidali di solfo, che si prepara, come è noto, dalla reazione fra l'acido solforico ed iposolfito di sodio. Lo solfo colloidale contiene sempre acido solforico e solfato di sodio in quantità più o meno notevoli e per eseguire le nostre esperienze di conducibilità, abbiamo dovuto dializzare lungamente le sue soluzioni per ridurre le quantità di quei cristalloidi a quelle proporzioni che fossero puramente necessarie alla stabilità del colloide.

Questo acido solforico e questo solfato di sodio, sono quelli che noi consideriamo come *cristalloidi di formazione*, e precisamente quelli la cui conducibilità elettrica è influenzata dalla presenza delle particelle di solfo, perchè nella stessa nota citata, abbiamo pure dimostrato che, addizionando la soluzione colloidale (costituita da solfo, solfato di sodio e acido solforico), con nuovo solfato di sodio e acido solforico, questi nuovi cristalloidi non subiscono alcuna influenza per opera delle particelle colloidali di solfo; le conducibilità si sommano. Dai risultati ottenuti, abbiamo infatti supposto che la differenza di 0.000038 dovesse essere imputata o ad errori di esperienza o a differenza trascurabile. Nella stessa nota, abbiamo fatto osservare che aggiungendo dei sali ad una soluzione colloidale di solfo, non si avevano che piccole differenze di conducibilità che, secondo noi, si potevano spiegare ammettendo che questi sali agendo da coagulanti, possono cambiare le condizioni di equilibrio esistenti fra solfo, acido solforico e solfato di sodio. Questi mutamenti di equilibrio prodotti da un agente coagulatore, furono studiati da noi determinando le misure di conducibilità esposte in una seconda nota [2].

E. Paternò e M. Cingolani [3], studiando l'influenza dei colloidi

[1] Gazz. Chim. XLII, parte II.
[2] Gazz. Chim. XLIV parte I, pag. 76.
[3] Gazz. Chim. XLIV parte I, pag. 37.

sulla dissociazione degli elettroliti, hanno concluso che i colloidi non esercitano alcuna azione sulla dissociazione elettrolitica dei sali. Ciò è in pieno accordo con quanto noi avevamo asserito, e cioè che le piccole differenze riscontrate nella conducibilità di alcuni sali aggiunti, se dovevano esser presi in considerazione, erano da imputarsi all'azione coagulante di questi ultimi sopra il colloide. Ma sopratutto abbiamo affermato che lo solfo colloidale aveva un'azione particolare sopra i cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio, poichè riscontrammo che lo solfo riduce la conducibilità di questi ultimi a circa la metà di quella, che gli stessi cristalloidi possiedono in assenza di solfo. Se però si aggiunge alla soluzione di solfo contenente già i cristalloidi di formazione, del nuovo acido solforico e solfato di sodio, si osserva che la conducibilità di questi ultimi resta tale e quale.

Noi vogliamo porre in rilievo questo fatto, perchè o per poca chiarezza nostra, o per esser stati fraintesi, sembra che i prefati autori non abbiano preso in considerazione che lo stato elettrico speciale dell'acido solforico e del solfato di sodio. si riferiva a quelle quantità di tali cristalloidi che accompagnano il colloide dalla sua formazione e non già agli stessi cristalloidi che vengono aggiunti alla soluzione colloidale. Per questi motivi gli autori citati, tacciano di incertezza le nostre deduzioni.

L'avere riscontrato questa grande differenza fra la conducibilità dei cristalloidi di formazione in presenza di solfo, e quella della soluzione priva di solfo, ci ha indotto a supporre che i cristalloidi acido solforico e solfato di sodio che si formano insieme al colloide si trovino in uno stato elettrico speciale, stato che noi supponiamo essere necessario alla stabilità del sistema colloidale.

Siamo però accordo con Paternò e Cingolani, ammettendo che le particelle colloidali, non agiscano sulla dissociazione elettrolitica degli elettroliti aggiunti ai colloidi, a meno che non intervengano azioni coagulanti dei cristalloidi sopra il colloide. Del resto quanto ora abbiamo detto era già compreso nella nostra nota [1] dove si possono leggere queste precise parole: « Appare evidente che l'acido « solforico e il solfato di sodio aggiunti non subiscono alcuna in–

[1] Gazz. Chim. XLII, parte II, pag. 330.

« fluenza per opera del colloide, ma che la loro conducibilità rimane « tale e quale; la differenza di 0,000038 è imputabile a errori di « esperienza ».

I prefati autori preferiscono il metodo crioscopico, come quello che dà migliori risultati e su questo nulla abbiamo da osservare. Anche noi abbiamo voluto ripetere le esperienze nostre servendoci del metodo crioscopico, e i risultati servirono di conferma a quanto avevamo osservato con le misure di conducibilità; infatti abbiamo potuto constatare che le particelle di solfo colloidale, influiscono assai sul punto di congelamento dei cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio, mentre non influiscono affatto sopra cristalloidi aggiunti come il cloruro di litio e il solfato di litio e nemmeno se questi cristalloidi sono l'acido solforico e il solfato di sodio.

Fu determinato il punto di congelamento di una soluzione colloidale di solfo dializzata, ma contenente ancora quantità ben determinabili di solfato di sodio e di acido solforico. La stessa soluzione fu esposta alla luce solare per precipitare tutto lo solfo [2], poscia si determinò su di essa il punto di congelamento. Alla medesima soluzione di solfo, si aggiunsero soluzioni di cloruro di litio, solfato di litio, solfato di sodio e acido solforico, e sopra le soluzioni risultanti furono eseguite le misure crioscopiche; si esposero poscia le soluzioni alla luce e sui liquidi scevri di solfo si ripetè la determinazione del punto di congelamento.

Riportiamo i risultati delle esperienze:

La soluzione di solfo adoperato conteneva in 100 cc.

Solfo $^0/_0$ gr. 3,0330 - H_2SO_4 $^0/_0$ gr. 0,7149 - Na_2SO_4 gr. 0,6363.

Soluzione di solfo predetta cc. 50. Acqua cc. 50 P. Cong. $5^0,33$

La stessa soluzione priva di solfo e contenente cristalloidi di formazione H_2SO_4 e Na_2SO_4. P. Cong. $5^0,22$

Diff. $0^0,11$

Soluzione di solfo predetta cc. 50. Soluz. n. 12,5 circa di LiCl cc. 50 . . . . . . P. Cong. $5^0,13$

La stessa in assenza di solfo . . . . P. Cong. $5^0,02$

Diff. $0^0,11$

(2) Gazz. Chim. XLII, parte II, pag. 327.

Soluzione di solfo predetta cc. 50. Soluz. n. 12,5 circa di Li_2SO_4 cc. 50 . . . . . P. Cong. 5°,25
La stessa in assenza di solfo . . . . P. Cong. 5°,14
Diff. 0°,11

Soluzione di solfo predetta cc. 50. Soluz. n. 12,5 circa di Na_2SO_4 cc. 50 . . . . P. Cong. 5°,25
La stessa in assenza di solfo . . . . P. Cong. 5°,14
Diff. 0°,11

Soluzione predetta cc. 50. Soluz. n. 12,5 circa di H_2SO_4 cc. 50 . . . . P. Cong. 5°,24
La stessa in assenza di solfo . . . . P. Cong. 5°,13
Diff. 0°,11

La differenza di 0°,11 dovuta all'azione dello solfo sui cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio, si mantiene costante anche per aggiunta di nuovi cristalloidi, quindi lo solfo colloidale non agisce sui cristalloidi aggiunti.

CONCLUSIONE.

Dalle accennate esperienze, risulta che le particelle colloidali di solfo influiscono sopra i cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio, in modo da rendere il punto di congelamento più alto di quello che i medesimi cristalloidi possiedono nella stessa concentrazione, ma in assenza di solfo; non hanno invece influenza alcuna sopra il punto di congelamento di cristalloidi addizionati alla soluzione primitiva, anche se questi sono l'acido solforico e il solfato di sodio. Queste esperienze vengono a confermare le nostre deduzioni, in ordine alle variazioni di conducibilità elettrica osservate nelle stesse soluzioni e nelle stesse condizioni, e dimostrano ancora una volta che i cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio, in presenza di solfo colloidale, si trovano in condizioni tali da non potere nè condurre l'elettricità, nè abbassare il punto di congelamento, come farebbero se si trovassero nelle medesime soluzioni, liberi da particelle colloidali di solfo.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Combinazioni mercuriali di amine alifatiche

Nota di M. RAFFO e A. SCARELLA

(Giunta il 29 ottobre 1914)

Trattando con ammoniaca una soluzione di cloruro mercurico, si ottiene un precipitato bianco, cui fu assegnata la formola $NH_2Hg\,Cl$ e fu chiamato cloro amiduro di mercurio, ed anche precipitato bianco infusibile.

In seguito ai lavori di L. Pesci [1] e Rammelsberg [2] resta ormai dimostrato in modo assoluto che il precipitato bianco non è altro che una combinazione di cloruro di mercuriammonio con cloruro d'ammonio e cioè:

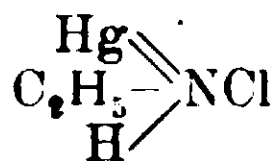
$$2NH_2HgCl = Hg_2NCl.NH_4Cl$$

Ciò è confermato dal fatto che lavando lungamente con acqua bollente il precipitato bianco infusibile, si può asportare progressivamente il cloruro d'ammonio ed ottenere il prodotto Hg_2NCl.

Considerando che le amine alifatiche in molte reazioni hanno un comportamento simile a quello dell'ammoniaca, abbiamo pensato che per analogia esse dovessero dare con sali mercurici dei composti paragonabili a quelli che l'ammoniaca dà nelle stesse condizioni.

Già Köhler [3] con etilamina e sublimato corrosivo ottenne un prodotto che cristallizza dall'acqua bollente, corrispondente alla composizione $HgClNHC_2H_5$, composto che egli considerò come il precipitato bianco etilato essendo come già si è visto il precipitato bianco primamente rappresentato con la formola NH_2HgCl. Ma gli studi sopra ricordati hanno dimostrato, specialmente in questi ultimi tempi per opera di L. Pesci, che le combinazioni mercurioammoniche si debbono rappresentare con la formola generale $Hg_2N\,X$.

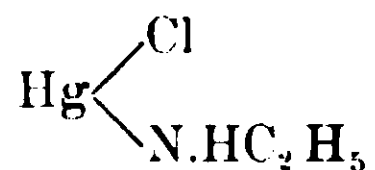
E' quindi logico ammettere che il composto ottenuto da Köhler sia il cloruro dell'ammonio complesso, cioè cloruro di mercurioetilammonio

$$\begin{matrix} Hg \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \Big\rangle NCl$$

[1] Z. f. anorg. Chem., T. XXI pag. 361, Gazz. Chim. t. XIX, pag. 509, t. XX, pag. 485.

[2] J. pr., t. XXXVIII, pag. 558.

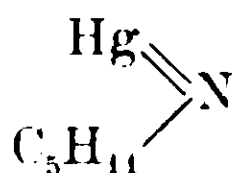
[3] Ber. der Deutsch. Chem. Ges. (1879), pag. 2208.

e non già avente la costituzione

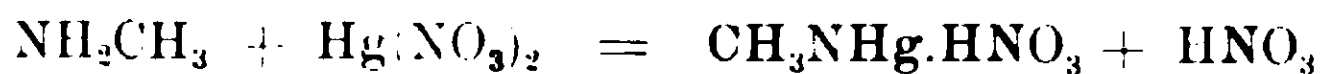
$$Hg\begin{cases} Cl \\ N.HC_2H_5 \end{cases}$$

come il citato autore ammetteva.

Abbiamo cercato di metterci nelle condizioni di preparare altri di questi sali verosimilmente più facili ad ottenersi dei cloruri, perchè tali cloruri danno facilmente combinazioni complesse con i cloridrati alcaloidici ed anche col sublimato corrosivo a somiglianza di quanto si verifica per il cloruro di mercuriammonio propriamente detto.

Fra i sali di mercuriammonio più facile ad ottenersi, è il nitrato che fu preparato da L. Pesci direttamente precipitando con leggero eccesso di ammoniaca una soluzione diluita di nitrato mercurico e lavando il precipitato con acqua bollente. Similmente abbiamo potuto verificare che questi nitrati si possono con facilità preparare dalle amine grasse e da uno di questi ci fu possibile anche separare la base libera che è un'amina complessa della formola, come si vedrà in seguito,

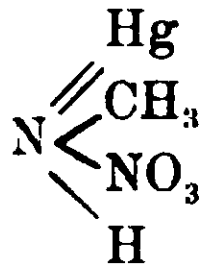
$$\begin{matrix} Hg \\ C_5H_{11} \end{matrix} \gg N$$

PARTE SPERIMENTALE

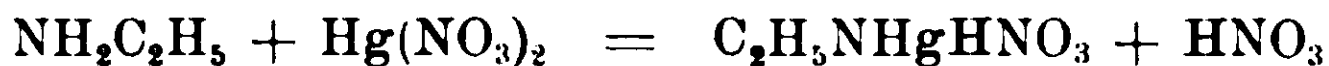
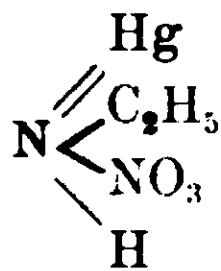
Nitrato di mercuriometilammonio. — Aggiungendo ad una soluzione di metilamina concentrata una soluzione di nitrato mercurico, avendo cura che l'amina si mantenga in lieve eccesso e agitando continuamente, si ottenne un precipitato bianco voluminoso che dopo riscaldamento a b. m. a blando calore. si raccolse sotto forma di polvere bianca, lasciando il liquido soprastante perfettamente limpido e scolorito. Questa sostanza esaminata al microscopio, presentava aspetto microcristallino. Essa è insolubile in acqua, alcool, etere. e nei solventi ordinari; scaldata allo stato secco in capsula di porcellana deflagra senza fondere.

$$NH_2CH_3 + Hg(NO_3)_2 = CH_3NHg.HNO_3 + HNO_3$$

I risultali analitici qui sotto riportati corrispondono alla formola $CH_3NHg.HNO_3.H_2O$ cioè al nitrato di mercuriometilammonio con una molecola di acqua di cristallizzazione.

gr. 0,3351 di sost. diedero gr. 0,2518 di HgS — Hg °/₀ 64,77
» 0,3305 » » » 0,2489 » » — » » 64,92
» 0,1304 » » cc. 10,3 di N — N » 9,38
t° 10° - B. 754

Calcolato °/₀: Hg 64,51 ; 9,03.

La formula da assegnarsi a tale composto, secondo le vedute moderne su tale genere di composti, è la seguente:

Nitrato di mercurioetilammonio. — Coll'aggiunta di una soluzione di nitrato mercurico ad una soluzione concentrata di etilamina, fino a reazione ancora debolmente alcalina e agitando continuamente abbiamo ottenuto un precipitato bianco che fu lavato con acqua fino a reazione neutra. Osservato al microscopio, si presentava sotto forma di piccole lamine rombiche.

$$NH_2C_2H_5 + Hg(NO_3)_2 = C_2H_5NHgHNO_3 + HNO_3$$

Anche questa sostanza è insolubile in acqua e solventi ordinari e scaldata alio stato secco in capsula di porcellana, deflagra senza fondere, alla stessa maniera del sale precedentemente descritto. In base ai risultati analitici che riportiamo. si attribuisce a tale composto la formola già veduta nella equazione precedente e la sua costituzione sarà:

gr. 0,3604 di sost. diedero gr. 0,2734 di HgS — Hg °/₀ 65,39
» 0,5618 » » » 0,4255 » » — » » 65,27
» 0,1806 » » cc. 14 » N — N » 9,34 t° 7° - B. 755
» 1,1716 » » » 12,9 » » — » » 8,95 » 10° - B. 756

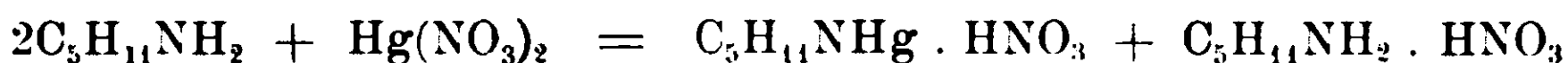
L'etilamina fu determinata dalla quantità di HCl N/₁₀ impiegato per neutralizzare l'alcalinità prodotta da questa sostanza, trattandola con una soluzione di KI per porre in libertà la base.

La quantità di etilamina trovata è 14,98 °/₀.

Calcolato °/₀: Hg 65,36; N 9,15; $C_2H_5NH_2$ 14,70.

Nitrato di mercurioamilammonio con *nitrato di amilamina.* — Aggiungendo a poco a poco, e agitando continuamente, ad una soluzione concentrata di nitrato mercurico una soluzione alcoolica di amilamina, avendo cura che il liquido si mantenga sempre acido (oltrepassando per eccesso di amilamina, si ottiene un prodotto di color giallo), si ha un precipitato bianco di aspetto microcristallino, insolubile in acqua, alcool e solventi ordinarii.

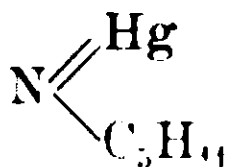
Analizzato diede risultati i quali conducono ad un sale complesso, rappresentato da una molecola di nitrato di mercurioamilammonio con una molecola di nitrato di amilamina, onde l'equazione si deve scrivere così:

$$2C_5H_{11}NH_2 + Hg(NO_3)_2 = C_5H_{11}NHg \, . \, HNO_3 + C_5H_{11}NH_2 \, . \, HNO_3$$

gr. 0,4206 diedero gr. 0,1961 di HgS — Hg °/₀ 40,18
» 0,4123 » » 0,1908 » » — » » 39,89
» 0,1092 » cc. 9,9 » N — N » 10,92 t° 7° - B. 755
» 0.1780 » » 17.9 » » — N » 11,29 » 21° - B. 750

L'amilamina fu determinata umettando con alcool una data quantità di sostanza, trattandola poscia con iposolfito sodico e determinandone l'alcalinità libera. La quantità di amilamina trov. è 35,08 °/₀.

Calcolato °/₀: Hg 40,16; N 11,24; $C_5H_{11}NH_2$ 34,94.

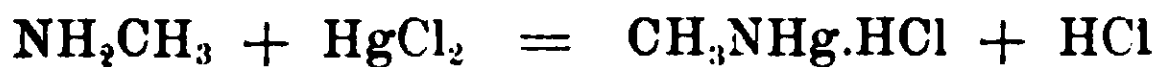
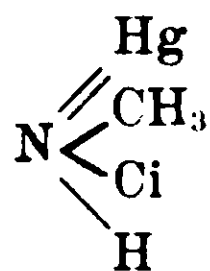
Il prodotto sopradescritto fu a lungo lavato prima con una soluzione al 2 °/₀ di bicarbonato di sodio poi con acqua, ed infine coll'alcool. Tale operazione fu praticata per eliminare il nitrato di amilamina e lasciare inalterato il nitrato di mercurioamilammonio. Ma con questo trattamento si decompose anche questo sale e si ottenne un nuovo prodotto che analizzato, dimostrò avere la composizione

$$N \begin{cases} \diagup Hg \\ \diagdown C_5H_{11} \end{cases}$$

È questa la mercurioamilamina allo stato libero, polvere bianca, ed anche essa, come il sale dalla quale fu ottenuta, è insolubile in acqua e nei solventi ordinarii.

gr. 0,2171 di sost. died. gr. 0,1770 di HgS — Hg °/₀ 70,28
» 0,1527 » » cc. 6 » N — N » 4,74 t° 11° - B. 769

Calcolato °/₀: Hg 70,17; N 4,91.

Cloruro di mercuriometilammonio. — Versando a poco a poco in una soluzione di metilamina concentrata, una soluzione di cloruro mercurico di media concentrazione e leggermente acida per acido cloridrico fino a reazione debolmente alcalina, si ottenne un precipitato bianco, insolubile in acqua, alcool ed etere, di aspetto microcristallino.

$$NH_2CH_3 + HgCl_2 = CH_3NHg.HCl + HCl$$

Lavato fino a reazione neutra, seccato sopra l'acido solforico, diede all'analisi risultati che corrispondono alla formula sopradescritta a cui si dà la costituzione;

gr. 0,2497 di sost. diedero gr. 0,2186 di HgS — Hg % 75,75
» 0,1511 » » cc. 6,8 » N — N » 5,44
Calcolato %: Hg 75,37 ; N 5,27.

Bologna — Istituto di Chimica farmaceutica, R. Università.

Scissione della decaidrochinolina nei suoi antipodi ottici.

Nota III di L. MASCARELLI.

(Giunta il 26 settembre 1914)

Abbiamo fatto osservare nella Nota II [1] che l'isolare il *d*-bromocanforsulfonato di levo-decaidrochinolina dalle acque madri, da cui fu già separato il corrispondente sale di destro-decaidrochinolina, offre alcune difficoltà. Infatti le varie frazioni cristalline, che allora si ebbero, presentavano i seguenti caratteri.

[1] R. Acc. Lincei 1914, II, 296 e Gazz. Ch. It.

TAVOLA.

	Solvente di cristallizzazione	Punto di fusione	Concentrazione in soluzione	$[\alpha]_D^{25}$	$[M]_D^{25}$	p. f. del cloridrato	p. f. della miscela col cloridrato di destra
1	alcool + etere	200-205°	3,94 (acquosa)	+ 61°,55	+ 277°,2	303°	274-75°
2	» »	175-192°	3,71 »	+ 61 ,45	+ 276 ,7	302°	» »
3	» molto etere	175-191°	3,67 »	+ 60 ,96	+ 274 ,5	303°	274-76°
4	» poco etere	172-173°	1,75 »	+ 67 ,48	+ 303 ,9	302°	274-77°
5	acqua	171-175°	4,60 »	+ 67 ,41	+ 303 ,5	—	—
6	»	165°	1,74 »	+ 68 ,85	+ 310 ,1	304°	274-80°
7	»	172-178°	2,06 »	+ 59 ,04	+ 265 ,9	(250-270°)	—
8	alcool + etere	170-178°	3,77 (alcool)	+ 74 ,83	+ 336 ,9	—	—
	» »	»	2,91 »	+ 74 ,63	+ 336 ,0	—	—
	» »	»	1,46 »	+ 78 ,21	+ 352 ,2	—	—
9	acqua	171-175°	6,28 »	+ 76 ,62	+ 345 ,0		—
	»	»	4,98 »	+ 77 ,52	+ 349 ,1	—	—
10	»	»	5,56 »	+ 73 ,93	+ 332 ,9	—	—
	»	»	2,78 »	+ 73 ,30	+ 330 ,1	—	—

Tutte queste frazioni avevano la composizione corrispondente a quella del bromocanforsulfonato di decaidrochinolina, ciò che fu accertato raccogliendo in acido cloridrido normaldecimo la base distillante col vapor d'acqua dal prodotto alcalinizzato con idrato di bario.

N. 1 cc. 20 di una soluzione contenente gr. 0,788 di sale richiesero cc. 17,1 di HCl $N/_{10}$, pari a gr. 0.238 di decaidrochinolina: quindi 100 gr. di sale contengono gr. 30,20 di base;

N. 4 cc. 25 di una soluzione contenente gr. 0,439 di sale richiesero cc. 9,8 di HCl $N/_{10}$, pari a gr. 0,1364 di decaidrochinolina: quindi 100 gr. di sale contengono gr. 31,06 di base;

N. 6 cc. 20 di una soluzione contenente gr. 0,3485 di sale richiesero cc. 7,7 di HCl $N/_{10}$, pari a gr. 0,1072 di decaidrochinolina: quindi 100 gr. di sale contengono gr. 30,75 di base;

N. 7 cc. 19,75 di soluzione contenente gr. 0,4065 di sale richiesero cc. 9,0 di HCl $N/_{10}$, pari a gr. 0,1252 di decaidrochinolina: quindi 100 gr. di sale contengono gr. 30,81 di base.

Calcolato: gr. 100 di $C_{19}H_{32}O_4NBrS$ contengono gr. 30,90 decaidrochinolina.

Tutte le porzioni, di cui si potè determinare il potere rotatorio della base liberata, mostrarono che questa era levogira.

Consultando i valori riportati nella tavola per le singole frazioni si nota che i loro punti di fusione non sono ben netti, non tutte le frazioni aventi punti di fusione quasi uguali posseggono lo stesso potere rotatorio.

Noi abbiamo ritenuto (l. c.) come carattere proprio del *d*-bromocanforsulfonato di levo decaidrochinolina il p. f. 175°;

$$[\alpha]_D^{25} = +61,3 ; \quad [M]_D^{25} = +276.0$$

e questo non solo perchè il sale permette di isolare la base levogira con tutti i caratteri, che si addicono all'antipodo sinistro, ma perchè è la frazione maggiore e perchè i valori stanno in buon accordo colla regola trovata da Pope e Read [1] e verificata poi in casi successivi. In generale si ritiene, che per le soluzioni acquose ed in caso di completa dissociazione:

1) il potere rotatorio di sali diversi (in soluzioni equimoleco-

[1] Soc. *101*, 760-775 (1912).

lari) aventi lo stesso ione acido attivo è uguale, ed è pure identico a quello dell'acido libero;

2) il potere rotatorio molecolare degli elettroliti binari con due ioni attivi è uguale alla somma algebrica delle rotazioni molecolari dell'anione e del catione (Walden).

Tosto però venne notato che per l'acido bromocanforsulfonico ciò non vale. Più precisamente Pope e Read [1] dal confronto di valori sperimentali trovarono, che mentre il potere rotatorio molecolare (in soluzione acquosa) dei sali l-base + d - acido può essere calcolato con grande approssimazione dai poteri noti dei loro ioni, altrettanto non si può fare coi sali in cui gli ioni sono dello stesso segno. Questo vale per le idrossiidrindamine, per la tetraidrochinaldina. Di poi Thomas [2] notò, che lo stesso accade pel bromocanforsulfonato di *d*-dimetiltetraidrochinolina.

Nel caso nostro (*d*-bromocanforsulfonato di *l*-decaidrochinolina) si calcola:

$[M]_D$ del ione acido	+	279,0
» della levo-base (media)	—	6,5
» del sale.	+	272,5

valore che concorda abbastanza bene con quello trovato sperimentalmente + 276,0 ancor che (per la poca solubilità della base in acqua, il valore suriportato si riferisca alla soluzione alcoolica.

Simile buona corrispondenza non si ha invece pel *d*-bromocanforsulfonato di *d* decaidrochinolina, poichè si calcola:

$[M]_D$ del ione acido	+	279,0
» della destro-base	+	6,5
» del sale.	+	285,5

mentre sperimentalmente si trovò 320,0.

L'esistenza di varie frazioni cristalline con potere rotatorio diversi e punti di fusione non netti fa pensare ad una possibile formazione di cristalli misti dovuti a soluzioni solide fra il sale della base destra e quello della base sinistra. Senonchè ora che le proprietà dell'acido bromocanforsulfonico sono state ben studiate, un'altra interpretazione si offre più verosimile: quella della esistenza di due

(1) Soc. *101*. 727 (1921).
(2) loc. cit.

forme dell'acido stesso. Al riguardo ricordiamo che Kipping e Pope [1] attribuirono all'acido, in soluzione acquosa, il valore medio + 278,°25, e che Walden [2] ebbe valori variabili tra + 287° e 269°; più tardi Kipping [3] ammise nelle sue conclusioni, che detto acido può esistere in combinazione in due forme stereoisomere aventi rispettivamente i valori + 280° e + 177°. Lowry e Magson [4] attribuirono alla presenza di isomeri dinamici il fatto, che l'aggiunta di alcali fa variare considerevolmente la solubilità e il potere rotatorio del suo sale di potassio. Di poi Pope e Read [5] determinando il potere rotatorio del *d*-bromocanforsulfonato di ammonio e del *l*-bromocanforsulfonato di ammonio in acqua trovarono pel ione acido il valore medio + 278,°69 (praticamente 279°). Finalmente gli stessi Autori in un recente studio molto accurato [6] su vari sali di questo acido destro, concludono che i suoi sali possono avere un potere rotatorio variabile a seconda del modo di cristallizzazione; la qual cosa ritengono sia una nuova conferma, che i sali dell'acido destro esistono in due isomeri dinamici Dalle loro ricerche pare che una considerevole differenza esista tra la dispersione rotatoria dei due ioni acidi dinamici.

Sembra anche a noi assai probabile che quanto fu osservato per la decaidrochinolina dipenda dall'acido bromocanforsulfonico.

I valori abbastanza piccoli trovati per i due antipodi della decaidrochinolina $[M]_D \pm 6,5$ sono certamente dovuti alla differenza assai debole fra le masse dei quattro gruppi sostituenti, che producono l'asimmetria: i due carboni centrali 9 e 10 (v. Nota II) sono fra loro differentemente asimmetrici solo per la sostituzione di un gruppo NH (dal peso 15) ad un gruppo CH_2 (dal peso 14). Sebbene l'ipotesi di Guye sia stata dimostrata non valida in molti casi, tuttavia è fuori dubbio che la massa dei quattro gruppi sostituenti ha una grande influenza sul valore del potere rotatorio.

Confrontando i punti di fusione delle due forme attive (75°) con quello della decaidrochinolina inattiva (48°,5) si può prevedere, fino ad un certo punto quale sarà la forma della curva rappresentatrice

(1) Soc. *63*, 589 (1893).
(2) Zeit. f. Phys. Ch. *15*, 205 (1894).
(3) Soc. *87*, 628 (1905).
(4) Soc. *89*, 1042 (1906).
(5) Soc. *97*, 2201 (1910).
(6) Soc. *105*, 800 (1914).

l'andamento dei punti di solidificazione di miscele delle due forme attive. L'andamento di questa curva potrà dimostrarci con sicurezza, se la decaidrochinolina sintetica è un vero composto racemico, o un conglomerato inattivo, oppure se risulta da cristalli misti pseudoracemici. Nel primo caso detta curva oltre che essere simmetrica dovrà mostrare un tratto mediano limitato da due punti crioidratici e passante per un massimo corrispondente al punto di fusione 48°,5; nel secondo caso la curva avrà un unico punto crioidratico corrispondente alla temperatura 48°,5; nel terzo caso (se trattasi di soluzione solida in tutti i rapporti) la curva sarà costituita da un unico ramo.

Degli antipodi abbiamo poi ancora ottenuti vari sali e alcuni derivati, che descriveremo quando lo studio sarà completo.

Cagliari — Laboratorio di Chimica Farmaceutica, R. Università.

Composti mercurio-organici colloidali

Nota III di M. RAFFO e G. ROSSI.

(Giunta il 29 ottobre 1914).

In una nota precedente [1] abbiamo descritto un nuovo colloide l'acetato di pentamercurioacetanilide, colloide che noi studiammo ulteriormente assieme ad un altro da noi pure preparato, l'acetato di tetramercurioacetanilide [2].

Queste due nuove sostanze sono tenute in soluzione colloidale da un medesimo cristalloide, cioè l'acido acetico, che costituisce la causa necessaria e sufficiente, per l'esistenza dello stato colloidale.

In altra nota [3] abbiamo studiato l'influenza esercitata dallo solfo colloidale sulla conducibilità elettrica dell'acido solforico e solfato di sodio, che costituiscono i cristalloidi di formazione poichè si formano nella preparazione del colloide e abbiamo constatato che la conducibilità di detti elettroliti era di molto diminuita dalla presenza del colloide solfo. Trovammo infatti che una soluzione di solfo colloidale contenente i cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4, conduceva circa la metà di

(1) Gazz. Chim. XLII, Parte II.
(2) Gazz. Chim. XLIV, Parte I.
(3) Gazz. Chim. XLII, Parte II.

una soluzione priva di solfo colloidale contenente la stessa percentuale di detti cristalloidi.

Era nostra intenzione eseguire fin d'allora le medesime esperienze su altri colloidi per vedere se si fosse verificato il medesimo fatto, ma la difficoltà di avere un colloide tale, che potesse servire al nostro scopo, che contenesse cioè cristalloidi di formazione e determinabili in modo preciso, ci rese impossibili le nostre esperienze.

Non così fu invece per l'acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide, poichè questi colloidi si prestarono benissimo al nostro caso e ci dimostrarono esercitare azioni analoghe a quelle dello solfo.

Le soluzioni contenenti acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide, non contengono che un solo cristalloide che si genera nella preparazione di questi colloidi. Questo cristalloide è l'acido acetico, il quale si trova nelle soluzioni in quantità ben determinabili.

In una nota precedente (1) abbiamo dimostrato che l'acido acetico è condizione necessaria all'esistenza dello stato colloidale, e che vi è un determinato limite di concentrazione di esso, al disotto e al disopra dei quale il colloide gelatinizza.

Per analogia con quanto risulta dalle esperienze eseguite per lo solfo, dovevamo aspettarci che i colloidi acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide, dovessero influire sulla conducibilità dell'acido acetico e che cioè si formasse, anche in questo caso, tra colloide e l'acido acetico, uno speciale equilibrio elettrico, che stabilisse quella differenza di potenziale necessaria all'esistenza della fase dispersa.

Le nostre esperienze hanno confermato pienamente quanto avevamo supposto, e ci hanno mostrato che i colloidi acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide producevano un enorme abbassamento sulla conducibilità dell'acido acetico.

Constatato questo, sempre per analogia con le nostre esperienze fatte sul colloide solfo (2), abbiamo voluto vedere come variava la conducibilità elettrica del sistema colloide organo-mercurico-acido acetico, per ulteriore aggiunta di acido acetico.

Le esperienze sullo solfo furono eseguite su due tipi di soluzioni e precisamente su soluzioni dializzate e possedenti cioè pochi cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4 in rapporto alla quantità di solfo e su soluzioni non dializzate in cui grande era la percentuale di cristalloidi

(1) Gazz. Chim. XLIV (I) pag. 109.
(2) Gazz. Chim. XLIV (I) p. 76.

in rapporto a quella del colloide. Alle une e alle altre aggiungemmo un cristalloide capace di coagulare lo solfo e per le prime trovammo che quante erano le cariche cedute ai cristalloidi dallo solfo, passato dallo stato colloidale allo stato di coagulo, tante erano le nuove cariche impegnate dallo solfo stesso a spese del cristalloide coagulante.

Per le soluzioni non dializzate, osservammo che il cristalloide coagulante cedeva delle cariche elettriche al colloide e favoriva contemporaneamente il passaggio di cariche, dai cristalloidi di formazione acido solforico e solfato di sodio al colloide.

Per i composti mercurio-organici colloidali sopracitati, abbiamo dimostrato che, se l'acido acetico supera una determinata percentuale, produce la precipitazione dell'acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide; ciò è analogo a quanto avviene per lo solfo colloidale quando esso coagula per addizione di una forte quantità di solfato di sodio.

L'acido acetico dunque per i nostri colloidi organomercurici, come è condizione necessaria alla esistenza del colloide può così coagulare quando la sua concentrazione, rispetto a quella del colloide, supera un determinato limite. Il fatto della formazione dei cristalli per un aumento della concentrazione di acido acetico, non è dunque che una vera e propria coagulazione analoga a tutte le coagulazioni, che avvengono nei colloidi per opera degli elettroliti.

Le nostre soluzioni colloidali di acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide, contenevano una discreta quantità di acido acetico che si era formato assieme ai colloidi; il loro comportamento per addizione di nuovo acido acetico, per quanto riguarda la conducibilità elettrica, doveva dunque essere analogo a quello di una soluzione di solfo non dializzata addizionata di un elettrolita coagulatore. Anche in questo caso avremmo dovuto avere un abbassamento della conducibilità calcolata, sommando quella del sistema colloide mercuriato–acido acetico preesistente più quella dell'acido acetico aggiunto, abbassamento che doveva avere un valore maggiore di quello dato dalla conducibilità dell'acido acetico aggiunto. Anche in questo caso si sarebbero dovuti verificare questi fatti, e cioè che addizionando acido acetico ad una soluzione di acetato di tetra o di pentamercurioacetanilide, che già contiene acido acetico come cristalloide di formazione, cariche elettriche passano dall'acido acetico

aggiunto al colloide, e nuove cariche passano dall'acido acetico preesistente al colloide.

Chiamando con *a* le cariche dell'acido acetico preesistente, con *x* quelle passate da detto acido acetico al colloide, le cariche utili saranno

$$a-x$$

Addizionando dell'acido acetico possedente un numero di cariche *b*, se esse si sommassero interamente, avremmo che la conducibilità utile sarebbe data da

$$(a-x) + b$$

Le cose però non debbono andare così perchè, analogamente allo solfo, dovremo ottenere una conducibilità inferiore ad a-x. Infatti le cariche cedute da *a* al colloide non saranno più x ma un numero x' tale che sarà

$$x < x'$$

E contemporaneamente il nuovo cristalloide aggiunto al colloide, cederà un numero di cariche y. Avremo allora che la conducibilità sarà data dalle seguenti cariche utili

$$(a-x') + (b-y)$$

dove però dovrà essere

$$(x'-x) + y > b$$

Anche qui operiamo in presenza di coagulo e quindi parte dell'acetato di tetra o di pentamercurioacetanilide, coagulando, avrà cedute cariche al cristalloide. Non ostante questa cessione sarà

$$x' > x$$

perchè dovremo ottenere, analogamente allo solfo, che la conducibilità del sistema colloide-cristalloide preesistente-cristalloide addizionato è minore di quella del cristalloide aggiunto.

Le esperienze hanno confermato le nostre supposizioni.

PARTE SPERIMENTALE.

Si cominciò col determinare la conducibilità elettrica di una soluzione di acetato di tetramercurioacetanilide. Si determinò poscia in essa, la quantità di acido acetico esistente, e si preparò una soluzione di acido acetico avente la medesima percentuale. In essa si derminò la conducibilità elettrica.

Si prepararono poscia tante soluzioni contenenti la medesima quantità di acetato di tetramercurioacetanilide e quantità differenti di acido acetico, soluzioni ottenute aggiungendo alla primitiva che conteneva l'acido acetico preesistente, tali quantità dello stesso acido e di acqua in modo, che in tutte fosse costante la percentuale di colloide. In esso si determinò la conducibilità elettrica, si determinò pure la conducibilità dell'acido acetico aggiunto e cioè quel valore, di cui sarebbe aumentata la conducilbiità del sistema colloide-acido acetico preesistente, coll'aggiunta di una nuova quantità di detto acido, ammesso che le sue cariche si fossero tutte sommate. Si determinò infine il valore della conducibilità del sistema colloidale-acido acetico preesistente. Le stesse esperienze furono eseguite per le soluzioni di acetato di pentamercurioacetanilide. Le percentuali di colloide sono espresse in mercurio.

I risultati sono nelle seguenti tabelle :

	Acetato di tetramercurioaoetanilide		Acetato di pentamercurioacetanilide	
	Soluz. cout. in 100 cc. Hg gr. 2,476 CH_3COOH gr. 0.984	Soluz. cout. in 100 cc. CH_3COOH gr. 0.984	Soluz. cont. in 100 cc. Hg gr. 1,62 CH_3COOH gr. 0,672	Soluz. cont. in 100 cc. CH_3COOH gr. 0,672
Conducibil. specifica a 18°	$20,51^{-5}$	$53,21^{-5}$	$18,45^{-5}$	$42,42^{-5}$

Acetato di tetramercurioacetanilide

contenente in 100 cc. gr. 2,476 di Hg e gr. 0,984 di acido acetico

Colloide cc.	Ac. acet. cc. — Soluz. cont. in 1 cc. gr. 0,186	H_2O cc.	Conducib. specifica a 18°	H_2O cc.	Ac. acet. cc. — Soluz. cont. in 1 cc. gr. 0,186	Conducib. specifica a 18°	Conducib. specifica a 18° — Soluzione colloide cc. 95 H_2O cc. 5	Somma conducib.	Differenza conducib.
95	1	4	$25,58^{-5}$	99	1	$25,68^{-5}$	$21,09^{-5}$	$46,77^{-5}$	$-21,19^{-5}$
»	2	3	$32,21^{-5}$	98	2	$32,70^{-5}$	»	$53,79^{-5}$	$-21,58^{-5}$
»	3	2	$36,50^{-5}$	97	3	$38,77^{-5}$	»	$59,86^{-5}$	$-23,36^{-5}$
»	4	1	$37,86^{-5}$	96	4	$42,37^{-5}$	»	64.46^{-5}	$-26,60^{-5}$
»	5	0	$46,71^{-5}$	95	5	$52,42^{-5}$	»	$73,51^{-5}$	$-26,80^{-5}$
	1 cc. contiene gr. 0,90				1 cc. contiene gr. 0,90		id.		
95	2	3	$65,12^{-5}$	98	2	$72,37^{-5}$	$21,09^{-5}$	$93,56^{-5}$	$-28,34^{-5}$
»	3	2	$80,03^{-5}$	97	3	$87,06^{-5}$	»	$108,15^{-5}$	$-28,12^{-5}$
»	4	1	$90,91^{-5}$	96	4	$101,87^{-5}$	»	$122,96^{-5}$	$-32,05^{-5}$
»	5	0	$99,51^{-5}$	95	5	$109,60^{-5}$	»	$130,69^{-5}$	$-31,18^{-5}$
	id.				id.		Soluzione coll. cc. 10 H_2O cc. 90		
10	10	80	$137,35^{-5}$	90	10	$140,91^{-5}$	9,54	$150,45^{-5}$	$-13,10^{-5}$
»	20	70	$149,81^{-5}$	80	20	$150,70^{-5}$	»	160.24^{-5}	$-10,43^{-5}$
»	50	40	$82,18^{-5}$	50	50	$83,34^{-5}$	»	$92,88^{-5}$	$-10,70^{-5}$

Acetato di pentamercurioacetanilide

contenente in 100 cc. gr. 1,62 di Hg e gr. 0,672 di acido acetico

Colloide cc.	Ac. acet. cc. — Cont. in 1 cc. gr. 0,186	H_2O cc.	Conducib. specifica a 18°	H_2O cc.	Ac. acet. cc. — Cont. in 1 cc. gr. 0,186	Conducib. specifica a 18°	Conducib. specifica a 18° — Colloide cc. 95 H_2O cc. 5	Somma conducib.	Differenza conducib.
95	1	4	23,01^{-5}	99	1	25,68^{-5}	18,40^{-5}	44,08^{-5}	—21,07^{-5}
»	2	3	29,60^{-5}	98	2	32,70^{-5}	»	51,10^{-5}	—21,50^{-5}
»	3	1	41,18^{-5}	96	4	47,37^{-5}	»	65,77^{-5}	—24,59^{-5}
»	4	0	45,09^{-5}	95	5	52,42^{-5}	»	70,82^{-5}	—25,79^{-5}
	1 cc. gr.0,90				1 cc. gr.0.90		id.		
95	2	3	62,72^{-5}	98	2	72,37^{-5}	18,40^{-5}	90,77^{-5}	—28,05^{-5}
»	4	1	90,49^{-5}	96	4	101,87^{-5}	»	120,27^{-5}	—29,78^{-5}
	id.				id.		Coll. cc. 10 H_2O cc. 90		
10	10	80	136,45^{-5}	90	10	140,91^{-5}	8,21^{-5}	149,12^{-5}	—12,67^{-5}
»	20	70	146,73^{-5}	80	20	150,70^{-5}	»	158,91^{-5}	—12,18^{-5}
»	50	40	80,49^{-5}	50	50	83,34^{-5}	»	91,55^{-5}	—11,06^{-5}

Conclusioni. — Dalle esperienze eseguite si possono trarre le seguenti deduzioni:

1°) Che esiste fra i colloidi acetato di tetra e di pentamercurioacetanilide e l'acido acetico, che si forma insieme ad essi, uno speciale equilibrio elettrico, del tutto analogo a quello esistente nelle soluzioni di solfo colloidale, fra colloide e cristalloidi H_2SO_4 e Na_2SO_4, equilibrio che si manifesta con una diminuzione di conducibilità elettrica dei cristalloidi di formazione.

2°) Che per addizione di un cristalloide capace di coagulare

il colloide, si verifica un abbassamento di conducibilità dovuto al passaggio di cariche elettriche dal cristalloide coagulatore e dal cristalloide di formazione, alle particelle colloidali.

Bologna — Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università.

Sull'apparente lentezza dell'idrolisi dei sali ferrici

Nota di A. QUARTAROLI

(Giunta il 20 novembre 1914)

È noto che contrariamente a ciò che avviene per le reazioni fra ioni in soluzione acquosa, le quali si possono considerare praticamente come istantanee, vi sono certi sali che, almeno in apparenza, s'idrolizzano in un tempo più o meno grande. Portando rapidamente una soluzione concentrata di essi, nella quale l'idrolisi è alquanto limitata, a una certa diluizione, l'equilibrio non è raggiunto subito, ma talora dopo settimane e mesi. Così si comportano i silicati alcalini, i sali di ferro e alluminio, di oro e platino, ecc. Diluendo p. es. le soluzioni concentrate di cloruro ferrico, la quantità di acido cloridrico prodotto dalla idrolisi cresce notevolmente coi tempo, come può facilmente rilevarsi dal forte aumento della conducibilità elettrica. Al tempo stesso si ha un notevole cambiamento nel colore della soluzione, la quale debolmente colorata e limpida dapprincipio, diventa poco per volta rossa, presenta sempre più spiccatamente il fenomeno Tyndall e infine, se la soluzione non è diluitissima finisce col dare un deposito.

Il Foussereau [1] aveva già osservato qualitativamente tale speciale idrolisi dei sali ferrici; la questione fu poi largamente studiata dal Goodwin il quale eseguì una serie di ricerche sul fenomeno in soluzioni di cloruro ferrico di conc. molecolare variabile fra 0,101 e 0.000101 [2].

Questo Autore concluse:

1°) Che la conducibilità molecolare delle soluzioni cresce col tempo e che la velocità d'aumento cresce rapidamente colla diluizione.

[1] Comptes Rendus 103,42 (1886).
[2] Zeit. f. Phys. Chemie 21,1 (1896).

2°) Che l'aumento della conducibilità nou è immediato, ma s'inizia dopo un tempo che cresce rapidamente colla concentrazione.

3°) Che infine il tempo necessario per raggiungere lo stato di equilibrio cresce pure enormemente colla concentrazione.

Secondo l'A. avverrebbe una idrolisi graduale del sale ferrico, la quale, nella sua prima fase. Sarebbe espressa dall'equazione

$$\dddot{Fe} + H_2O = Fe\ \ddot{O}H + \dot{H}$$

Per tale trasformazione la conducibilità subirebbe un aumento proporziale alla differenza per la velocità dell'ione H e quello dell'ione Fe. In seguito (ciò che spiegherebbe l'aumento di conducibilità) si formerebbe l'idrato ferrico colloidale del Graham secondo l'equazione

$$x(FeOH) + 2x(OH) = (FeO_3H_3)x$$

Ciò provocherebbe una rottura dell'equilibrio con nuova formazione di Fe OH. Il notevole acceleramento dell'azione dopo un indu. gio iniziale sarebbe dovuto al fatto che il prodotto della reazione- cioè $Fe(OH)_3$ colloidale, accelera l'andamento della reazione nello stesso modo che la formazione dei primi cristallini accresce la rapidità di cristallizzazione in una soluzione soprassatura. In conclusione si dovrebbe avere, secondo l'ipotesi di Goodwin, durante la reazione che porta in soluzione una quantità crescente di ac. cloridrico, grande aumento della sostanza colloidale a spese del sale ionizzato.

Molto più recentemente il Wagner [1] ha proposto una diversa interpretazione del fenomeno. Secondo detto A. si formerebbe invece immediamente idrato ferrico colloidale il quale non aumenterebbe nel corso della reazione ma si modificherebbe con diminuzione del grado di dispersione. L'acido cloridrico emesso nella reazione di idrolisi sarebbe dapprincipio in gran parte assorbito dall'enorme superficie dell'idrato ferrico e poi coll'ingrandire spontaneo dei granuli e conseguente diminuzione di superficie sarebbe lentamente messo in libertà. Nè della interpretazione del Goodwin nè di quella di Wagner basata tsui recenti studi sulle soluzioni colloidali, è stata data una dimostrazione diretta.

Dato i caratteri poco comuni dell'idrolisi dei sali ferrici e le importanti questioni che ad essa possono collegarsi, aventi attinenza colle eorie dei colloidi, mi sono proposto di studiare tale argomento uti-

[1] Kolloid. Zeits. XIV, 1914, p. 149.

lizzando le note proprietà magnetiche dei composti ferrici. Come è noto dalle ricerche di Pascal, Drapier e da mie recenti esperienze ([1]) è necessario che il ferro sia in soluzione allo stato di ione, perchè la soluzione sia magnetica ossia manifesti suscettività magnetica più elevata (in senso positivo) di quella del solvente.

I composti ferrici in solventi poco dissocianti (p. es. etere) ovvero allo stato colloidale non manifestano azione alcuna.

Il Wiedemann ([2]) ha pure studiato la decomposizione dei sali ferrici coll'acqua valendosi della determinazione della suscettività magnetica ma i suoi dati (a parte anche l'indirizzo del lavoro e la discussione dei risultati, essendo allora sconosciute le moderne teorie dell'idrolisi) non sono affatto utilizzabili per il problema in discussione, perchè relativi a soluzioni piuttosto concentrate.

Col noto metodo di Quincke (1885), di gran lunga superiore agli altri per semplicità e precisione, si possono ottenere risultati sufficentemente esatti anche per soluzioni diluite, purchè si disponga di campi molto intensi; per soluzioni poi estremamente diluite si può vantaggiosamente impiegare il metodo qualitativo da me proposto ([3]), il quale consente anche confronti approssimativi fra soluzioni diverse.

Per le esperienze potevo disporre di una grande elettrocalamita che mi consentiva di raggiungere un intensità di ben 30,000 gauss e ho adottato il metodo Quincke fino a che era praticamente possibile, sostituendolo poi per le estreme diluizioni col mio metodo qualitativo. I dislivelli prodotti dal campo erano misurati coll'approssimazione di $^1/_{200}$ di mm.

L'intensità del campo era determinato coi metodi già descritti nella mia nota precedente, cioè mediante le variazioni di resistenza della spirale di bismuto, misurate con ponte di Wheastone e galvanometro. La determinazione dell'intensità del campo si faceva a diverse intensità di corrente, in modo da costruire una curva che desse la prima in funzione della seconda. Bastavano quindi le letture nell'amperometro per calcolare il valore del campo. Le intensità dei campi impiegati nelle esperienze col metodo di Quincke variavano da 10,000 a 25,000 gauss. E' da avvertirsi che coil'impiego prolungato di solu–

([1]) Gazz. Ch. It. XLIV, p. I, fasc. VI.
([2]) Ann. d. Phys. u. Chemie, Vol. 5° (1878) p 45.
([3]) Nuovo Cimento - Serie VI Voi. VII (1914) 3° Fascicolo.

zioni di cloruro ferrico il tubo ad U impiegato nelle esperienze finisce col divenire inservibile forse per incrostazioni invisibili che si formano nella branca sottile, le quali diminuiscono la scorrevolezza del liquido in esso. L'inconveniente che porterebbe ad errori fortissimi provocando variazioni di livello più piccole, si avverte, sia per la maggiore lentezza dei movimenti del liquido, sia perchè questo, quando si toglie la corrente, non ritorna più esattamente alla posizione iniziale. In tale caso un lavaggio con soluzione d'idrato potassico lo rende di nuovo servibile.

Quando la differenza per l'abbassamento di livello dell'acqua e quello della soluzione diventava così piccola da rendere incerta la determinazione, allora procedevo col metodo qualitativo. All'uopo impiegavo un tubo anche più sottile di quello usato nelle mie prime esperienze (da 6 a 7 mm.) in modo da poter raggiungere, con un maggior riavvicinamento dei poli un'intensità maggiore del campo: al liquido magnetico sovrapponevo una soluzione assai diluita di permanganato potassico preparata al momento (per evitare la presenza di sali manganosi fortemente magnetici a differenza del permanganato, aggiunto unicamente per colorare il liquido). Quando la soluzione magnetica era cosi diluita da non sostenere, senza mescolarsi, quella di permanganato, sovrapponevo quella a questa. Naturalmente nel primo caso la superficie di separazione era posta all'altezza dell'orlo inferiore dei poli, nel secondo all'altezza dell'orlo superiore.

Quando volevo fare il confronto approssimato della suscettività di due soluzioni, dopo aver provocato con un'opportuna intensità la formazione di una bolla ben netta nella prima, facevo variare l'intensità del campo in modo da ottenere lo stesso fenomeno nella seconda, poi deducevo approssimativamente la suscettività in base alla legge di Quincke.

Per le esperienze ho preparato una soluzione concentrata di cloruro ferrico purissimo e dopo aver determinato la quantità di ferro ed ac. cloridrico, essendovi un difetto di quest'ultimo ho aggiunto la quantità necessaria di HCl in modo tale da stabilire esattamente il rapporto di 1Fe: 3HCl. Poi ho lasciato a se la soluzione vari mesi prima d'intraprendere le esperienze.

Essa conteneva gr. 110,36 di $FeCl_3$ per litro, corrispondenti a una concentrazione molecolare uguale a 0,6802. Per le prime quat-

tro soluzioni sperimentate si determinò il p. specifico per potere applicare esattamente la formola di Quincke; per le altre si poteva eguagliare a 1 la densità senza commettere un errore che superasse i limiti di sensibilità del metodo.

Partendo da 5 cc. di questa soluzione e portando rapidamente con acqua al volume desiderato io ho ottenuto tutte le soluzioni sulle quali ho sperimentato. In queste eseguivo, con opportuni intervalli di tempo, la determinazione della suscettività magnetica, della conducibilità elettrica e infine, a reazione finita la determinazione di C_H mediante la catalisi dell'etere etildiazoacetico. Tutte le esperienze erano eseguite a 25°.

Prima di esporre i risultati di tali ricerche credo però opportuno di accennare ad alcune esperienze preliminari che a mio credere si possono mettere in relazione coi fenomeni di assorbimento di molecole disciolte per parte di colloidi, ai quali si riferisce appunto l'ipotesi di Wagner.

Se in una soluzione concentrata di uu sale di un metallo magnetico, contenuta in un piccolo tubo di saggio, si immette una stilla di un liquido capace di produrre una precipitazione e s'accosta immediatamente il tubo ai poli di una potente elettrocalamita, si osserva che le particelle di precipitato ottenute subiscono dapprincipio una vivace repulsione. Se le particelle del precipitato sono abbondantemente sparse nel liquido, ma non così fitte da impacciare i movimenti e si introduce il tubo fra i poli, si osserva che esse sono respinte in alto e in basso lasciando libero lo spazio fra le due superfici piane dei poli. Dopo un tempo assai breve (circa un minuto) le particelle sono invece attratte e formano piccoli ciuffi in vicinanza agli orli dei poli. Questo fenomeno si osserva p. es. con una soluzione di cloruro ferrico nella quale si immetta una goccia di una soluzione di potassa o di ferrocianuro potassico o, ancor meglio, di solfuro ammonico; anche con cloruro manganoso e potassa si ha lo stesso fenomeno.

Il fatto potrebbe interpretarsi ammettendo che il precipitato formi una sottile membrana semipermeabile includente piccole porzioni di liquido precipitante (il quale è diamagnetico) in modo da formare vescicole di questo entro la soluzione magnetica. Ora è noto che non solo i corpi diamagnetici, ma anche quelli debolmente magnetici sono respinti se introdotti entro un liquido più fortemente magnetico, per un principio analogo a quello d'Archimede, come di-

mostrò sperimentalmente Faraday. Però una tale ipotesi urta contro la difficoltà di ammettere che in pochi istanti, senza un'agitazione, violenta, subentri all'azione repulsiva l'azione attrattiva poichè le pareti semipermeabili rivestenti piccole masse si rompono difficilmente anche agitando, specie poi trovandosi nei liquidi stessi capaci di formarle di nuovo. Mi sembra più probabile che il precipitato voluminoso e a vasta superficie assorba e si rivesta di un certo strato della sostanza precipitante, formando un coagulo ove il ferro si trova da principio alla stessa concentrazione che all'esterno: il complesso perciò è meno magnetico della soluzione, tenuto conto del volume del rivestimento diamagnetico. In seguito poi alla rapida diminuzione di superficie e di volume che sempre si osserva nei precipitati colloidali appena ottenuti, il ferro precipitato si condensa in un volume minore e in pari tempo parte del precipitante, per la diminuzione di superficie si distacca: onde per doppia ragione subentra la forza attrattiva.

Ora riassumiamo nelle tavole seguenti i risultati delle esperienze quantitative eseguite: nella prima colonna è indicato il tempo, nella seconda la suscettività k; nella terza la suscettività del soluto ottenuta togliendo dalla suscettività della soluzione la suscettività k' dell'acqua ($7{,}10 . 10^{-7}$ secondo le più recenti e attendibili ricerche); nella quarta la conducibilità molecolare μ determinata coi noti metodi.

TAVOLA I.

Concentrazione 0,06802.

tempo	K 10⁷	(K-K')10⁷	μ	Osservazioni
0	2,41	9,61	298,3	Soluzione chiara
1 giorno	2,40	9,60	298,5	»
1 mese	2,41	9,61	308,9	»
3 mesi	2,42	9,62	310,0	Effetto Tyndall

C_H (o reaz. ultimata) = 0,01224.

$^1/_3$ C_H = 0,00408.

Parte idrolizzata = 5,8 %.

TAVOLA II.

Concentrazione 0,03401.

tempo	K 10^7	(K-K') 10^7	μ	Osservazioni
0	—2,38	4,82	302,1	Soluzione chiara
1 giorno	—2,37	4,83	302,1	»
5 giorni	—2,37	4,83	308,2	lieve intorb.
1 mese	—2,37	4.83	315,2	notevole intorb.

Cн = 0,02448.

$^1/_3$ Cн = 0,00408.

Parte idrolizzata 24,2 %.

TAVOLA III.

Concentrazione 0'01360.

tempo	K 10^7	(K-K') 10^7	μ	Osservazioni
0	—5,28	1,91	390.1	Chiara
1 giorno	—5,29	1.91	399,8	lieve intorb.
5 giorni	—5,29	1,91	412	forte intorb.
20 giorni	—5,29	1,91	417	id.

Cн = 0,00188.

$^1/_3$ Cн = 0,0062.

Parte idrolizzata = 45,6 %.

TAVOLA IV.

Concentrazione 0,0680.

tempo	K 10^7	(K-K') 10^7	μ	Osservazioni
0	—6,17	1.03	445,5	Chiara
1 giorno	—6,15	1,05	451,1	»
2 giorni	—6,15	1,05	515.7	Fen. Tyndall
7 giorni	—6.15	1,05	580,4	lieve intorb.

Cн = 0,01224.

$^1/_3$ Cн = 0,00408.

Parte idrolizzata 60 %.

TAVOLA V.

Concentrazione 0,00340.

tempo	$K\,10^7$	$(K-K')10^7$	μ	Osservazioni
0	—6,70	0,50	488,8	chiara
12 ore	—6,71	0,49	570	»
1 giorno	—6,69	0,51	680	rossiccia
5 giorni	—6,69	0,51	790	fen. Tyndall

CH = 0,00795.

$^1/_3$ CH = 0,00265.

Parte idrolizzata 78 %.

TAVOLA VI.

Concentrazione 0,001360.

tempo	$K\,10^7$	$(K-K')10^7$	μ	Osservazioni
0	—6,99	0,21	540,7	chiara
6 ore	—6,98	0,22	670,1	»
12 ore	—6,99	0,21	790,2	»
2 giorni	—6,98	0,22	1070,1	effetto Tyndall.

CH = 0,003711.

$^1/_3$ CH = 0,01237.

Parte idrolizzata 91 %.

A maggior diluizione le ricerche col metodo Quincke riescono incerte, almeno coi mezzi dei quali disponevo.

Si trattava di apprezzare non solo differenze di livello inferiori a $^1/_{100}$ del dislivello dell'acqua, ma di apprezzare anche le piccole eventuali variazioni in esso.

Ho continuato per ciò col metodo qualitativo.

TAVOLA VII.

Concentrazione 0,000545.

tempo	μ	Osservazioni sulla suscettività
0	630,3	20000 gauss-Bolla staccata dal rimanente liquido diamagnetico; 15000 gauss-Bolla unita dislivello cm. 1,5.
1 ora	850	Id.
6 ore	1090	Id.

CH = 0,001343.

$^1/_3$ CH = 0,000517.

Parte idrolizzata 94,8 %.

Soluzione di concentrazione 0,000109. — La conducibilità iniziale è 781; dopo un'ora 1030; dopo tre ore stazionaria a 1110. La determinazione di CH non consente di determinare con sicurezza gli eventuali aumenti doll'idrolisi fra 94,8 % e 100 %.

Con un campo di 20000 gauss appare ancora una bolla ben distinta, nè dopo anche vari giorni si ha diversità di comportamento.

Soluzione di concentrazione 0,000054. — A questa concentrazione si ammette da vari AA. che $FeCl_3$ sia completamente idrolizzato. La determinazione di CH non fornisce un dato sufficientemente preciso per poter provare tale asserto. Tuttavia v'è ragione di credere che non tutto il ferro sia allo stato colloidale, anzi che solo una piccola parte sia allo stato colloidale, perchè non solo in un campo di 30000 gauss si ha ancora un visibile incurvamento appuntito, ma esso non è sensibilmente minore di quello di una soluzione equimolecolare addizionata di acido cloridrico, o di una soluzione equimolecolare di cloruro manganoso, sale poco idrolizzabile e di suscettività presso a poco uguale ai cloruro ferrico.

Dopo tali determinazioni ho creduto utile eseguire alcune esperienze di confronto colle stesse soluzioni ferriche addizionate di acido cloridrico in modo da rendere praticamente nulla l'idrolisi.

Mentre le soluzioni delle esperienze precedenti erano ottenute portando 5 cc. della soluzione primitiva al volume richiesto, queste furono ottenute aggiungendo prima di diluire 10 cc. di acido cloridrica concentrato. Nella prima colonna della Tavola seguente è riportata la suscettività del soluto ; nella seconda il dato stesso corretto tenendo conto della variazione di suscettività causata da HCl, nella terza, per facilitare il raffronto, sotto l'indicazione di K' i dati ottenuti in precedenza senza HCl.

TAVOLA VIII.

Concentraz.	$K\ 10^7$	$K\ 10^7$ corr.	$K'\ 10^7$
0,06802	10,67	10,31	9,61
0,03401	6,46	6,22	4,82
0,01360	2,61	2,51	1,91
0,00680	1,64	1,59	1,03
0,00340	0,96	0.95	0,54

Colle soluzioni più diluite non sono riuscito a sorprendere differenze apprezzabili fra quelle addizionate di acido cloridrico. e le altre.

Finalmente ho eseguito un terzo gruppo di esperienze provo-

cando la coagulazione del colloide coll'aggiunta di quantità pesate di solfato potassico, calcolate in modo che la soluzione fosse centi-normale rispetto a questo sale.

In tali condizioni la formazione di acido cloridrico è molto più rapida come già fece notare il Wagner. In generale in 24 a 48 ore la decomposizione è completa e la soluzione ottenuta è perfettamente limpida, incolora e non presenta affatto il fenomeno Tyndall. Per es. nella soluzione di concentrazione 0,00340 in sole 48 ore (mentre senza solfato occorre una settimana) si raggiunge l'equilibrio: la conducibilità non aumenta ulteriormente. In soluzione di concentrazione 0,00136 il solfato provoca in poche ore l'emissione dell'acido cloridrico corrispondente all'equilibrio finale a quella diluizione.

Ora la *suscettività magnetica del liquido filtrato resta precisamente la stessa che in assenza di solfati*, tanto che reputo inutile di trascrivere i dati ottenuti i quali coincidono coi precedenti fino alla seconda decimale.

Naturalmente a temperature più elevate resta spostato l'equilibrio: questo viene raggiunto più rapidamente e l'idrolisi è più forte. Però per diluizioni crescenti la differenza tende a diminuire. Per le tre prime soluzioni della tav. 8, portate per 5 minuti a 100 cc. in recipiente chiuso e poi raffreddate, la suscettività della parte disciolta ($\times 10^7$) si abbassa rispettivamente a 8,37; 3,49; 1,40; invece per quelle estremamente diluite non vale tuttavia a farla scomparire del tutto. Tali soluzioni, lasciate a se a temperatura ordinaria anche per molto tempo non accennano a tornare nelle condizioni ordinarie di equilibrio.

Vediamo ora quali deduzioni consentano queste esperienze in relazione alle varie ipotesi per spiegare la non istantaneità dell'idrolisi dei sali ferrici.

Il Goodwin (loc. cit. pag. 13) ammettendo per Cl e H rispetto le mobilità elettrolitiche 70 e 325 (dati di Ostwald) e per Fe e FeOH il valore appross. 50 (per motivi di analogia) ricava, indicando con μ la frazione dissociata, con β la frazione idrolizzata, con i il coefficente isotonico, il sistema

$$\begin{cases} \mu = 120\,\alpha + 212\,\beta \\ \alpha = \dfrac{i-1}{3} - \dfrac{4}{3}\,\beta \end{cases}$$

dal quale ricava

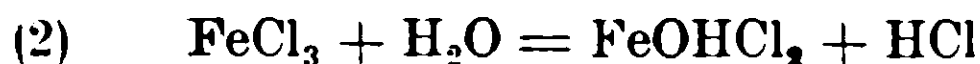
$$\beta = 2,31 \left(\frac{\mu}{120} - \frac{i-1}{3} \right)$$

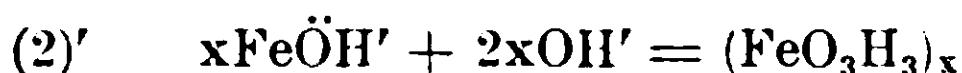
ove i si determina crioscopicamente.

L'A. calcola i risultati dell'idrolisi immediata, cioè mette il valore di μ poco dopo eseguita la diluizione: allora egli deduce che ammettendo che anche in questa prima fase l'idrolisi proceda secondo la reazione

$$(1) \qquad FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3HCl$$

si giungerebbe al risultato assurdo che l'idrolisi raggiunge alla concentrazione 0,0015 il 31 $^0/_0$ e poi s'arresta per ulteriore diluizione. Mentre facendo i calcoli della parte idrolizzata corrispondente a una idrolisi supposta della forma

$$(2) \qquad FeCl_3 + H_2O = FeOHCl_2 + HCl$$

le cose procederebbero regolarmente. Ciò proverebbe che l'idrolisi avviene in due fasi: l'una istantanea secondo l'equazione (2), l'altra lenta secondo l'equazione

$$(2)' \qquad xFe\ddot{O}H' + 2xOH' = (FeO_3H_3)_x$$

Ora nulla c'è da eccepire all'ipotesi che avvenga la reazione (2). Il calcolo della parte idrolizzata però si basa sopra un'extrapolazione pericolosa: constatata l'isotonia di $FeCl_3$ e $BaCl_2$ a soluzioni abbastanza concentrate, il Goodwin ammette ch'essa esista anche a grande diluizione e ne approfitta per calcolare la dissociazione di $FeCl_3$ a forte diluizione in base al valore $\frac{\mu v}{\mu \infty}$ del sale non idrolizzato $BaCl_2$. Ma forse ciò non ha causato errori notevoli perchè a grande diluizione le variazioni di conducibilità molecolare di $FeCl_3$ sono ben piccole in confronto delle variazioni causate dalla emissione di un elettrolita dissociato come HCl e avente fra i prodotti della dissociazione un ione mobile come $\dot{H}$.

Ciò che però a me pare si debba escludere in base ai dati da me ottenuti è che avvenga lentamente la reazione (2)' causando l'aumento susseguente della conducibilità: credo invece debba ritenersi come dimostrata l'interpretazione basata sulla teoria dell'assorbimento dei colloidi.

Secondo il Goodwin infatti, come già ho rilevato, si avrebbe nel corso della reazione che conduce allo stato finale d'equilibrio una

notevole formazione di composto colloidale, lenta dapprincipio e poi rapida per il moltiplicarsi dei granuli colloidali che agirebbero sulla soluzione come i primi cristalli separantisi da una soluzione soprassatura.

Anche a diluizione non eccessiva, p. es. partendo dalla soluzione di concentrazione 0,00680 a quelle più diluite, molto più della metà di Fe ionizzata presente dapprincipio, dovrebbe diventare $Fe(OH)_3$ colloidale. Corrispondentemente perciò si dovrebbe avere una fortissima diminuzione della suscettività magnetica. Invece tutte le esperienze fatte dimostrano, senza dubbio alcuno, ch'essa resta pressochè rigorosamente costante dal principio alla fine della reazione. Ciò che prova che la modificazione avviene unicamente in una parte che già fin da principio s'era sottratta all'azione magnetica, cioè la parte colloidale. Dunque questa si forma fin dall'inizio della reazione e resta in quantità costante, solo diminuisce il grado di dispersione di essa (ciò che è mostrato dall'esame all'ultramicroscopio e dallo stesso intorbidamento che si manifesta col tempo) cosa che non può avere evidentemente influenza alcuna dal punto di vista della suscettività. Ciò mi sembra una dimostrazione diretta dell'ipotesi di Wagner e conferma quindi anche i principi sui quali questa ipotesi si fonda. Solo che essa va completata ammettendo che non tutto il ferro proveniente dall'idrolisi sia allo stato colloidale, ma una parte esista probabilmente allo stato di $FeOHCl_2$ o FeO_2H_2Cl (o altri sali basici) allo stato di molecole ordinarie più o meno ionizzate; l'altra parte sarebbe veramente allo stato colloidale, dapprima fortemente disperso. Questa parte poi, per un processo spontaneo (poichè l'acido cloridrico agisce come stabilizzante come osservò il Duclaux) andrebbe condensandosi in granuli maggiori, con forte diminuzione della superficie e quindi dell'acido cloridrico assorbito. Che non tutto il ferro idrolizzato sia allo stato colloidale è provato dal fatto che la diminuzione che subisce la suscettività colla diluizione dovrebbe essere molta più rapida se tutto il ferro idrolizzato fosse allo stato colloidale. Per es. consultando i dati della tav. 8 si vede che l'idrolisi calcolata dalla suscettività nell'ipotesi che l'unico prodotto dell'idrolisi sia la parte colloidale, sarebbe, per le concentrazioni 0,06802 ; 0,01360 ; 0,00680 espressa rispettivamente da 7,2 ; 24,8 ; 36 %, mentre è 5,8 ; 45,6 ; 60 %. Potrebbe sospettarsi che l'aggiunta di acido cloridrico facesse retrocedere la dissociazione del cloruro ferrico e quindi pro-

ducesse per questo una diminuzione di suscettività. Ciò porterebbe a una diminuzione della differenza fra la suscettività delle soluzioni $FeCl_3$ addizionate o no di acido cloridrico. Ma essendosi sempre aggiunto la stessa quantità di acido cloridrico per la stessa quantità di ferro, ciò dovrebbe verificarsi più per le soluzioni concentrate che per le diluite. Invece nelle prime la differenza corrisponde quasi esattamente alla quantita di ferro idrolizzato.

Non solo, ma ho verificato che l'aggiunta di cloruro sodico in quantità presso a poco corrispondenti all'acido cloridrico delle esperienze precedenti, non porta sensibile cambiamento nella suscettività, ciò che mostra che l'aggiunta dell'ione Cl non altera sensibilmente la dissociazione di $FeCl_3$ alle diluizioni studiate.

A grandissima diluizione non si percepisce quasi alcuna differenza e il comportamento è identico fra soluzioni addizionate o no con HCl. Ciò dimostrerebbe che pure essendo in queste condizioni quasi tutto il cloruro ferrico idrolizzato, la più gran parte di esso non è allo stato colloidale. Il fatto che in un processo d'idrolisi si formi un prodotto insolubile (sia in forma di precipitato che di sospensione) il quale a una diluizione maggiore si ridiscioglie non è nuovo; io l'ho già verificato per le soluzioni di nitrato di bismuto addizionate della quantità di acido nitrico strettamente necessario e ho studiato anzi il meccanismo di tale reazione la quale s'interpreta ammettendo un'idrolisi graduale corrispondente alla differente energia basica dei tre ossidrili.

Al metodo seguito per giudicare dell'attendibilità delle varie spiegazioni proposte sulla questione studiata. si potrebbe obiettare che non può dimostrarsi che un composto colloidale di ferro si sottragga, a qualsiasi grado di dispersione all'azione del campo magnetico. Per quanto le esperienze di vari AA. siano perfettamente d'accordo su questo punto. sul quale mi propongo di parlare più diffusamente in altra nota, aggiungerò che l'abbassamento di suscettività che si ha subito dopo aver diluito una soluzione di cloruro ferrico, quando cioè il grado di dispersione è ancora così forte che la soluzione appare otticamente vuota, mostra che gli stessi amicroni si sottraggono interamente (come del resto succede anche per le molecole neutre) all'azione magnetica, o per meglio dire, a una ripercussione di questa sulla massa del solvente.

Siccome poi dall'ordine di grandezza degli amicroni, aventi certo

diametri inferiori a 6 μμ, a quello delle molecole ordinario, non v'è una differenza molto forte piuttosto che ammettere nelle soluzioni diluitissime la presenza di amicroni anche più piccoli dei precedenti capaci di rendere magnetica la soluzione, credo più logico ammettere che esistono senz'altro molecole ordinarie ionizzate di $FeOHCl_2$ o FeO_2H_2Cl ecc.

CONCLUSIONI.

L'interpretazione dell'idrolisi « non istantanea » del cloruro ferrico basata sulle ricerche della conducibilità elettrica, suscettività magnetica in tempi diversi e di C_H a reazione finita è la seguente:

I. — Appena avvenuta la diluizione, la parte idrolizzata si compone in parte di ioni $Fe\ddot{O}H$ (e forse $Fe\dot{O}_2H_2$) e in parte di granuli colloidali amicroscopici ($(FeO_2H_3)_x$ o cloruri fortemente basici), perciò aventi un forte grado di dispersione. Questi colla loro enorme superficie assorbono una quantità notevole di HCl.

II. — La quantità di idrato ferrico colloidale *resta inalterata dal principio alla fine della reazione*, contrariamente all'ipotesi di Goodwin, solo diminuisce il grado di dispersione e quindi la superfice e si libera perciò una parte di HCl.

III. — Colla diluizione aumenta nella parte idrolizzata la frazione costituita di molecole ordinarie ionizzate ($FeOH$, FeO_2H_2 ecc.) in confronto alla parte che si trova allo stato colloidale.

Gli AA. affermano che a 0,000054 la soluzione di $FeCl_3$ sia interamente idrolizzata e tutta allo stato colloidale. Il sensibilissimo metodo per la determinazione dolla suscettività magnetica dimostra che la 2ª affermazione non è esatta. Ho constatato è vero che a tale diluizione non si ha reazione con ferrocianuro potassico mentre la reazione appare aggiungendo acido cloridrico, ma ciò non implica necessariamente la necessità di ammettere che vi sia una forte porzione di $Fe(OH)_3$ colloidale, perchè nulla ci autorizza a credere che le reazioni caratteristiche dell'ione $\dddot{Fe}$, siano le stesse di quelle degli ioni ($Fe\ddot{O}H$) o ($Fe\dot{O}_2H_2$).

Pisa — Laboratorio Chimico del R. Istituto tecnico.

Sul significato della dipendenza fra suscettività magnetica e dissociazione. Associazione fra ioni e solvente.

Nota di A. QUARTAROLI.

(Giunta il 23 novembre 1914)

Da vari AA. e in particolare da Drapier [1], Cabrera e Moles [2] Heydweiller [3] e recentemente anche dallo scrivente [4] si è dimostrato la necessità che i composti magnetici disciolti siano dissociati perchè la soluzione stessa sia paramagnetica o meno diamagnetica del solvente. Già il Wiedemann notò una minore suscettività nelle soluzioni di sali magnetici in alcool etilico (solvente meno dissociante dell'acqua); il Drapier (l. cit.) notò che il cloruro ferrico sciolto in etere (solvente anche meno dissociante) non esplicava alcuna azione magnetica. Quest'ultima esperienza è stata da me ripetuta con un metodo di gran lunga più sensibile, senza che fra la suscettività dell'etere e quella della soluzione eterea di cloruro ferrico si notasse differenza alcuna. Ho potuto inoltre constatare che per es. il cloruro di cobalto in soluzione acquosa subisce una notevole diminuzione di suscettività se viene addizionato di ac. cloridrico concentrato fino ad ottenere colorazione azzurra.

Se alla suscettività della soluzione contribuiscono unicamente il solvente e la parte dissociata, si dovrà inoltre verificare che la suscettività molecolare cresce colla diluizione. Ciò non è tanto facile a constatarsi come per la conducibilità molecolare perchè i metodi di misura della suscettività, non consentono di raggiungere la precisione delle misure di resistenza elettrica degli elettroliti e quindi non si possono ottenere dati attendibili per soluzioni eccessivamente diluite.

Iäger e Meyer [5] i quali hanno eseguito ricerche sistematiche sul magnetismo delle soluzioni di sostanze inorganiche, non hanno rilevato tale variazione, avendo eseguito solo esperienze di confronto

(1) Journal de Ch. Phys., VII (1909) p. 385.
(2) Archiv. de Gen., 35, 425 (1913).
(3) Annalen der Physik (1913).
(4) Gazz. Chim. Ital. (1914), XLIV, p. II, pag. 43.
(5) Ann. der Phys., 63, 83 (1897).

tra soluzioni equimolecolari abbastanza concentrate. Tuttavia essi hanno rilevato l'importante principio che il residuo acido non ha importanza alcuna relativamente alla suscettività, la quale dipende solo dal contenuto di ioni metallici.

Ma Cabrera e Moles e Heydweiller hanno osservato che la suscettività atomica del ferro e del manganese, nelle soluzioni dei loro sali, *aumenta colla diluizione*. Avendo recentemente studiato il fenomeno dell'idrolisi lenta delle soluzioni di cloruro ferrico, valendomi di costanti magnetiche ([1]), in alcune esperienze sopra soluzioni di cloruro ferrico, addizionate di acido cloridrico in modo da impedire l'idrolisi, ho ottenuto, per concentrazione decrescente i dati seguenti ([2]):

Conc. (gr. mol.)	Suscett. mol. $\times 10^7$
0,56802	151,7
0,03401	183,0
0.01360	184,0
0,00680	233.0
0,00340	280,0

La questione poi dei sali complessi, per quanto abbia una certa attinenza con la nostra, va considerata a parte: essi possono essere non magnetici o invece esserlo più dei sali semplici come recentemente ho avuto occasione di dimostrare. Ciò non toglie che una carica elettrica sia sempre la condizione necessaria perchè la suscettività della soluzione sia diversa da quella del solvente: ciò s'intende per soluzioni bastantemente diluite perchè si possa considerare come trascurabile la variazione di concentrazione del solvente.

Solo è da notarsi che certi elementi o gruppi (p. es. CN e talora O) entrando a far parte coll'elemento magnetico di uno stesso ione complesso, possono diminuire o annullare la forte suscettività atomica di questo.

Risulta da questo complesso di ricerche una ben definità relazione fra suscettività magnetica e dissociazione elettrolitica. A tale relazione non è stata data un'eccessiva importanza, mentre a mio credere essa ha un significato notevolissimo rispetto alla questione dello stato degli elettroliti in soluzione.

([1]) Gazz. Chim. Ital., 1915.

([2]) Questi dati si possono ricavare facilmente dalla Tav. 8 della nota testè citata riducendo la suscettività specifica in molecolare.

Nei primi anni della teoria della dissociazione elettrolitica sorsero, come è noto, opposizioni varie: poi, per quanto ad alcune obiezioni non siasi mai dato una risposta completamente soddisfacente, l'opposizione in gran parte venne a cessare. di fronte al numero enorme e svariato di tatti spiegati e connessi. Si cessò, con retto criterio scientifico, di discutere se una tale teoria era vera e di fronte ai grandi vantaggi di essa, tacquero le questioni pregiudiziali. Ora a me sembra che i fatti dianzi accennati, siano tali da gettare luce su talune di tali questioni.

Esaminiamo anzitutto separatamente ciò che si potrebbe prevedere relativamente all'azione di un campo magnetico su un sistema disperso e confrontiamo le previsioni coi fatti.

Esaminiamo i casi seguenti, nell'ipotesi che il corpo disperso sia notevolmente magnetico:

1) Granuli macroscopici.

2) Granuli micro- e ultramicroscopici.

3) Amicroni e molecole non dissociate.

4) Ioni.

1. *Granuli macroscopici.* — Collocando la sospensione fra i poli di una potente elettrocalamita, i granuli saranno attirati e si muoveranno nel liquido avvicinandosi agli orli dei poli. Il movimento sarà tuttavia lento, causa il notevole attrito del liquido.

Ciò si può verificare aggiungendo a una soluzione assai diluita di cloruro ferrico un po' di solfato potassico: si ottengono granuli di idrato ferrico che ingrandiscono lentamente. Dapprima essi non sono attirati per ragioni che vedremo discutendo il secondo caso; quando però sono sufficientemente ingranditi, si nota una lieve attrazione.

2. *Granuli micro- e ultramicroscopici.* — Immaginiamo che un granulo, che per maggior semplicità supporremo di forma sferica, abbia il raggio di 1 mm. Se questo si suddivide in tanti granuli sferici del raggio di 1 μ, questi ultimi saranno 10^9; la somma delle superfici di tutti questi granuli diverrà 1000 volte maggiore della superficie del granulo primitivo e quindi il movimento per l'azione dello stesso campo magnetico sulla stessa massa così ripartita sarà assai più lento per l'aumento di resistenza che offrirà il liquido.

Di tale diminuzione di velocità ho potuto stabilire un calcolo approssimativo valendomi della nota formula di Stokes.

Se una particella sferica avente per raggio *r* si muove sotto l'azione di una forza *f*, in un liquido di attrito interno η la sua velocità è data dalla formula

$$v = \frac{f}{6\pi\eta r}$$

Se la sfera si suddivide in tante altre di raggio *n* volte più piccolo, il loro numera sarà n^3; quindi supponendo per semplicità che si trovino nella stessa posizione del campo, la forza che agisce su ciascuna di esse sarà $f : n^3$. Ed essendo il raggio uguale a $(r : n)$ si avrà, indicando con v' la velocità che assumono tali sfere

$$v' = \frac{f : n^3}{6\pi\eta(r : n)} = \frac{f}{6\pi\eta r n^2} = \frac{v}{n^2}$$

Quindi la velocità p. es. di un granulo di 1 μ di raggio sarà un milione di volte più piccola di quella di 1 mm. di raggio. Avendosi anche in quest'ultimo caso un moto piuttosto lento è facile dedurre che lo spostamento dei granuli di 1 μ di raggio, anche in tempo lungo sarà impercettibile.

Tanto più poi sarà impercettibile nei veri granuli colloidali ultramicroscopici: per granuli di 10 μμ ancora visibili all'ultramicroscopio la velocità sarà 10^{10} volte più piccola. E in questo ultimo caso tale spostamento non si potrebbe forse verificare in modo sensibile nemmeno in un tempo grande a piacere, poichè coll'impiccolirsi dei granuli interverrà in modo tutt'altro che trascurabile la diffusione, la quale, come ha dimostrato Einstein, è inversamente proporzionale al raggio dei granuli. Essa evidentemente tenderà ad epporsi a un movimento capace di creare una maggiore concentrazione vicino ai poli. In conclusione lo spostamento non solo resterà impercettibile per un tempo lungo, ma non potrà superare un certo limite.

L'esperienza dimostra infatti che in soluzioni colloidali di sostanze magnetiche, non si hanno variazioni misurabili di concentrazione delle diverse parti del liquido, anche in seguito ad azione prolungata del campo magnetico. Anche nelle soluzioni nelle quali si provochi una lenta coagulazione non v'è movimento sensibile dapprincipio: esso compare solo quando le particelle sono notevolmente ingrandite.

3. *Amicroni e molecole non dissociate.* — È evidente che le stesse considerazioni valgono a più forte ragione per gli amicroni e le mo-

lecole neutrali. La velocità di queste ultime sotto l'azione del campo a parte anche il movimento contrario provocato dalla diffusione, si potrebbe considerare approssimativamente $\frac{1}{10^{18}}$ della velocità di un granulo di 1 mm. di raggio!

Questi calcoli si basano é vero sulla supposizione che i granuli siano sferici, cosa tutt'altro che esatta pei granuli colloidali, sull'applicabilità della formola di Stokes anche per amicroni e molecole ordinarie, cosa dubbia per quanto il Reynold l'abbia applicata anche per grandezze molecolari, e su varie semplificazioni cui abbiamo accennato: ma sono ad ogni modo più che sufficienti per dimostrare il principio convalidato dall'esperienza, che anche un forte campo magnetico non produce nessun movimento sensibile di traslazione e aumento di concentrazione della sostanza magnetica in vicinanza dei poli, anche se questa sia a un grado non elevatissimo di dispersione.

4. *Ioni.* — Dovremmo fare le stesse previsioni del caso precedente. Infatti non si ha nessuna variazione di concentrazione sotto l'azione del campo. Ma qui noi ci troviamo davanti a un fatto nuovo: si ha un movimento generale di attrazione di tutto il liquido, o. per soluzioni diluite, una repulsione minore di quella esercitata dal solvente solo. *Avviene come se gli ioni fossero rigidamente connessi col solvente,* in modo che forze determinate applicate ai singoli ioni (ciò che appunto si può realizzare col campo magnetico se gli ioni sono magnetici) invece che produrre un piccolo spostamento di essi nell'interno del liquido, si sommano, provocando un movimento generale di tutto il liquido. È evidente che *la carica stabilisce un vincolo fra solvente e soluto pel quale una forza applicata alle particelle del soluto produce uno spostamento contemporaneo dell'uno e dell'altro.*

Un tale fenomeno costituisce a mio credere un'inaspettata dimostrazione diretta di un'elegante ipotesi sullo stato delle soluzioni di elettroliti, enunciata fino dal 1891 dal Ciamician [1]. Tale ipotesi comprende due concetti che bisogna, a mio credere, tenere ben distinti, relativi a un'azione chimica fra ioni e solvente e a un'azione fisica fra la combinazione dell'ione col solvente e il rimanente solvente. La dissociazione avverrebbe quando il solvente contrae combinazioni cogli *ioni* in cui la sostanza può scindersi; si formerebbe inoltre,

[1] Gazz. Chim. Ital., XXI, 1891, p. 437.

causa la carica degli ioni, uno stato speciale di polarizzazione pel quale le molecole d'acqua integre sarebbero legate agli ioni da attrazioni elettrostatiche, avendo rivolto la parte positiva all'ione negativo e viceversa. Tali cariche positive e negative nella molecola d'acqua non si possono però a mio credere considerare come preesistenti distinte, ma bensì provocate da induzione. È inutile aggiungere che la quantità d'acqua combinata all'ione sarà limitata, mentre quella legata da attrazione elettrostatica sarà illimitata (cioè tutta l'acqua della soluzione per quanto diluita): solo che l'attrazione diminuirà per gli strati di acqua più lontani dall'ione secondo la legge di Coulomb. Una conferma della prima parte dell'ipotesi è data certamente dalle vaste ricerche di H. Iones e di altri AA. sulla formazione d'idrati in soluzione acquosa, per quauto non possa escludersi che parte dell'acqua entrata in combinazione spetti alle molecole neutrali.

Che poi l'acqua sia legata da attrazioni elettrostatiche agli ioni, mi pare sia indubitatamente dimostrato dalla relazione tra suscettività e dissociazione dianzi rilevata. Solo in tal modo si può spiegare quella connessione fra soluto e solvente per la quale un'azione meccanica esercitata sul primo influisce sul secondo.

Consideriamo infatti dapprima, per quanto tale caso non possa realizzarsi, un solo ione magnetico positivo: esso sarà circondato da tanti strati di molecole di acqua che noi potremo immaginare disposte in tante superfici sferiche concentriche. Secondo la legge di Coulomb i primi strati saranno legati all'ione centrale da intense forze di attrazione, poi tali forze andranno diminuendo colla distanza negli strati più lontani. Se noi applichiamo all'ione centrale una forza di direzione costante capace d'imprimere ad esso un movimento di traslazione, l'ione non potrà attraversare il primo strato di molecole d'acqua (tranne in un caso che discuteremo in seguito) legate ad esso da fortissime attrazioni elettrostatiche che ne fanno un tutto rigido, ma insieme all'ione si muoverà tutto lo strato. E così in generale ogni strato trasporterà nel proprio movimento quello che lo circonda, perchè se l'attrazione delle molecole d'acqua da parte dell'ione diminuisce coll'aumentare della distanza di esso dal centro secondo la legge di Coulomb, d'altra parte il numero di molecole di acqua dei successivi strati sferici aumenta pure come il quadrato del raggio. Ora uno strato sferico per muoversi indipen-

dentemente da quello che lo circonda dovrebbe spostare (allontanandole dal centro) un numero di molecole d'acqua che aumenta colla stessa legge colla quale diminuiscc l'attrazione di ogni singola molecola.

Dunque in conclusione, un movimento di traslazione provocato nell'ione centrale, produrrà un movimento di tutti gli strati d'acqua che lo circondano come se tutto il sistema fosse rigido; in particolare il lavoro compiuto dal campo magnetico non si disperderà nel far compiere movimenti impercettibili agli ioni vincendo colla loro enorme superficie l'attrito del liquido, ma si tradurrà in uno spostamento (o in una variazione di spostamento) di tutto il liquido.

Se noi ora vogliamo tener conto dell' effetto della presenza simultanea dell'ione negativo troviamo che nonostante la maggior complicazione l' effetto prevedibile non cambia, anzi in armonia ai concetti svolti, possiamo dare anche una molto semplice interpretazione della coesistenza dei due ioni aventi enormi cariche opposte senza che essi si attirino e scarichino. Si abbiano infatti in soluzione due ioni aventi cariche opposte: essi tenderanno ad avvicinarsi, ma quando essi saranno sufficientemente vicini, le molecole d'acqua intermedie, irrigidite per così dire dalle fortissime attrazioni elettrostatiche costituiranno come una barriera solida, perfettamente rigida, che impedirà un ulteriore riavvicinamento. Infatti due punti materiali con cariche di segno opposto agiranno concordemente nel vincolare le molecole di acqua intermedie, poichè per queste le azioni induttive si sommeranno. Avremo dunque un nucleo rigido formato dai due ioni (positivo e negativo) e dalle molecole d'acqua intermedie; attorno a questo nucleo s'addenseranno altri strati di molecole di acqua sempre meno rigidamente connessi (probabilmente in forma di superfici di rivoluzione generate da curve di 4⁰ ordine omotetiche), ma tali che per il numero crescente di molecole degli strati successivi resti compensata la minore attrazione elettrostatica. Nessun strato perciò potrà uscire dallo strato successivo e quindi una forza applicata al solo ione positivo (quale si può realizzare appunto con un campo magnetico) produrrà lo spostamento di tutto il sistema.

Secondo l'ipotesi di Ciamician l'ione contrarrebbe combinazione col solvente, cioè avverrebbe un ingrandimento dell'ione. Questo forse rappresenta una condizione perchè gli ioni, specie se i volumi di questi sono molto più piccoli delle molecole $(H_2O)_3$ (e forse più

complesse) dell'acqua. non superino ia barriera rigida di molecole d'acqua polarizzate insinuandosi negli spazi intermolecolari e scaricandosi perciò a vicenda.

Una tale ipotesi, all'apparenza artificiosa, è appoggiata da un fatto assai notevole. Biltz [1] ricercando un sale che avesse poca o nessuna facilità di idratarsi ha trovato tale condizione realizzata nel nitrato di cesio, il quale, unico forse fra i forti elettroliti ha un comportamento crioscopico che esclude la formazione di idrati e a diluzioni diverse obbedisce alla legge di Ostwald.

Ora che proprio il nitrato di cesio sia fortemente ionizzato senza mostrar di dare idrati col solvente è molto significativo, poichè il cesio é l'elemento che ha il maggior volume atomico!

A prescindere dalle difficoltà che certamente si possono incontrare per interpretare poi i singoli fatti da questo punto di vista, tuttavia mi pare assai interessante che un insieme di fenomeni come quelli relativi alle relazioni fra suscettività e dissociazione trovi la sua interpretazione più semplice in una ipotesi già da lungo tempo avanzata per spiegare fenomeni di tutt'altra natura e che insieme a molteplici vantaggi collega la teoria dell'associazione con quella della dissociazione, messe a torto in contrasto dai primi contradditori della teoria degli elettroliti. Notevole è pure che uno dei punti più controversi di questa trovi da questo riavvicinamento di fatti un'interpretazione, secondo il mio parere, semplice e convincente.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Sulla costituzione del fenilmetanitroindone

Nota di M. BAKUNIN e T. ANGRISANI.

(Giunta il 22 dicembre 1914)

Il fenilmetanitroindone f. a 118° fu preparato [2] dall'acido fenilmetanitrocinnamico isomero f. a 195° per azione dell'anidride fosforica sulla soluzione cloroformica di esso.

Per determinarne la costituzione si operò come per gli altri due

[1] Zeit. f. Phys. Chemie, 40, 217 (1902).
[2] Gazz. Chim. it. 1900 - R. Acc. Sc. f. e m.. Rend. 1906 e prec.

fenilnitroindoni isomeri [1], sperimentando su di esso l'azione dell'ozono, usando come solvente il cloroformio.

Questo ultimo fu liberato dall'alcool con acido solforico, acqua e carbonato sodico e dall'acqua con distillazione in presenza di cloruro di calcio fuso.

L'apparecchio ozonizzatore fu quello del Siemens e Halske tipo O. T. W. 3 col solito essiccamento dell'ossigeno della bomba con acido solforico e calce sodata e con produzione media di un litro all'ora di ossigeno ozonizzato al 7 %.

Furono fatti due sperimenti partendo ogni volta da 3 grammi di indone.

La soluzione cloroformica ad operazione finita da rossa divenne giallo paglia. Era torbida per presenza di piccole quantità di una sostanza fondente al disopra di 300° quasi insolubile negli ordinarii solventi, non modificata nè dall'acqua nè dal carbonato sodico. Questa medesima sostanza si trovava sempre in piccola quantità anche sciolta nel cloroformio, certo perchè la presenza di altri corpi ne aumenta il coefficiente di solubilità.

La soluzione cloroformica evaporata lasciava un residuo di peso quasi corrispondente alla sostanza impiegata, solido, imbevuto di massa sciropposa.

In un primo sperimento si preferì bollire ripetutamente tutto il residuo con carbonato sodico per ottenere senz'altro i prodotti di scissione: in un secondo sperimento lo si trattò solo con acqua bollente.

Col trattamento sodico buona parte della sostanza si scioglieva; nella parte indisciolta si trovava con altri corpi quello fondente al disopra di 300°.

La soluzione sodica acidificata con acido cloridrico fu evaporata a secco e ripresa ripetutamente con etere di petrolio e con benzolo.

Dall'etere di petrolio si ricavò dell'acido benzoico fondente a 121° debitamente identificato.

Dal benzolo una sostanza cristallina fondente attorno i 130° che dall'acqua si ottiene in bei cristalli fondenti a 133-4°.

La solubilità in acqua è notevole, scarsa quella in benzolo, ancora minore in cloroformio ed ancora minore in etere di petrolio.

[1] R. Acc. Sc. f. e m., Rend. 1912 e Gazz. Chim. it. 1914.

Per combustione si ebbe

Da gr. 0,1965 di sost. gr. 0,3539 di CO_2 e gr. 0,0519 di H_2O e %

C 49,12 H 2,93 .

Per $C_6H_3(NO_2)(COOH)(COH)$ % C 49,2 H 2,6 .

Tra gli acidi nitro-aldeide-benzoici conosciuti non essendovi alcuno con punto di fusione 133°, si è dovuto determinare la posizione relativa dei tre gruppi sostituiti nel fenile.

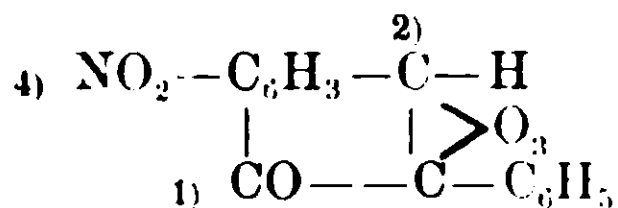
A tal fine si è pensato di ossidare l'aldeide per trasformarla in acido nitroftalico. Per analogia alla costituzione degli altri fenilnitro indoni e dei loro prodotti di ossidazione l'acido nitroaldeibenzoico in quistione avrebbe dovuto essere un acido 4-nitro-2-aldeidebenzoico e quindi trasformarsi nell'acido 4-nitroftalico conosciuto fondente a 161°; il medesimo che si ha per ossidazione dell'acido 5-nitro-2-aldeidebenzoico.

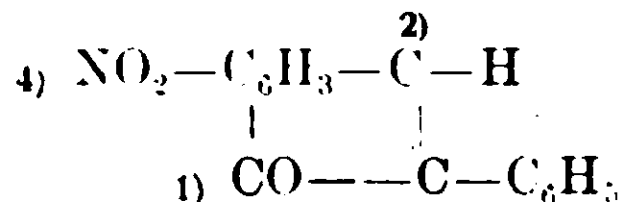
Sciolta l'aldeide in soluzione sodica al 20 % si aggiunse una soluzione di permanganato al 6 % in quantità corrispondente a 2 m. di $KMnO_4$ per 3 di composto. La decolorazione quasi completa della soluzione era indice dell'avvenuta ossidazione. Filtratala ed acidificatala con acido cloridrico venne estratta ripetutamente con etere. Per evaporazione di questo ultimo si ebbe una sostanza solida bianca, insolubile in cloroformio e benzolo, solubile in alcool ed etere, solubilissima in acqua, dalla quale cristallizza in aghetti, che a 100° perdono la loro acqua di cristallizzazione e fondono a 161°.

Questi caratteri corrispondono a quelli dell'acido 4-nitroftalico. Viene perciò stabilito che l'aldeide ossidata è proprio

$$C_6H_3(NO^2)_{4)}\ (COOH)_{1)}\ (COH)_{2)}\ .$$

L'acido benzoico e l'acido 4-nitro 2-aldeide benzoico isolati sono evidentemente prodotti di scissione dell'indone meta ottenutisi assai probabilmente attraverso la formazione dell'ozonide. Questo deve perciò rispondere alla formula

```
                     2)
4) NO2-C6H3 -C-H
          |        | >O3
       1) CO----C-C6H5
```

e la formula di costituzione del fenilmetanitroindone è

```
                     2)
4) NO2-C6H3-C-H
          |        |
       1) CO----C-C6H5
```

La chiusura dell'anello nel passaggio di acido fenilmetanitrocinnamico ad indone avviene con la sostituzione nel nucleo fenilico del CO in posizione para rispetto l'NO_2, in posizione orto rispetto ad uno dei carboni del gruppo etilenico.

Per isolare l'ozonide si riprese il prodotto della ozonizzazione del fenilmetanitroindone solo con acqua bollente, ad evitare l'azione energica del carbonato di soda.

Dall'acqua bollente si isolarono acido benzoico e acido-4-nitro-2-aldeide benzoico. Nella parte insolubile si ebbe una mescolanza di prodotti di non facile separazione.

Col trattamento benzolico si giunsero a separare alcune porzioni.

L'una insolubile fondente al disopra di 300° già precedentemente ricordata.

Una seconda poco solubile cristallizzata in aghi a ciuffi fondente verso 214°.

Una terza più solubile, che è difficilmente cristallizzabile e si riottenne dalla soluzione benzolica per precipitazione con etere di petrolio sotto forma di polvere amorfa con punto di fusione non ben determinato, perchè pare decomporsi parzialmente a 100° e fondere verso 180°. Questi diversi prodotti per la loro piccola quantità non hanno potuto essere nè sufficientemente purificati, nè studiati in riguardo al loro comportamento.

Per ciascuno si volle fare una determinazione della composizione centesimale in C ed H a scopo direttivo.

Per il corpo fondente sopra 300° si ebbe %

C 62,6 H 3,8 .

Per il prodotto f. verso 180°

C 61 a 62 H 3,1 a 3,4 .

Pel prodotto fondente verso 214°

C 57,06 e H 3,3

La teoria vuole per prodotti di ossidazione corrispondenti all'in-

done + H_2O_2	C	63,2	H	3,8
all'indone + O_3	C	60,02	H	3,01
all'indone + O_4	C	57,1	H	2,9

Non è improbabile che l'ozonide ed il perozonide si trovino tra questi prodotti, ma a meglio identificarli varranno il prosieguo delle ricerche.

Napoli, Istituto chimico della R. Università e Istituto di chimica organica del R. Politecnico.

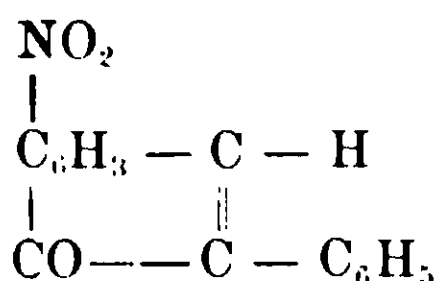
Sulla costituzione del fenilparanitroindone.

Nota di M. BAKUNIN e A. KOSSINOVA.

(Giunta il 22 dicembre 1914).

Il fenilparanitroindone preparato dall'acido fenilparanitrocinnamico isomero f. a 147° per azione dell'anidride fosforica [1] si presenta sotto forma di lamine romboidali di un bel rosso e fonde a 217°.

La poca solubilità negli ordinarii solventi rende impossibile la determinazione del peso molecolare di esso, tuttavia per analogia al f. o. n. indone la formula deve esser la semplice corrispondente a

$$\begin{array}{l} NO_2 \\ | \\ C_6H_3 - C - H \\ | \qquad\quad \| \\ CO - - C - C_6H_5 \end{array}$$

Nota essendo pei sostituenti NO_2 e $C =$ nel gruppo C_6H_3 la posizione para, occorreva determinare la posizione del CO.

L'esistenza della doppia valenza in questi come negli altri indoni isomeri fa che per azione deil'O_3 esso possa addizionarvisi.

Data la poca solubilità del prodotto lo si tenne in sospensione nel cloroformio opportunamente dealcolizzato coi trattamenti prescritti con H_2SO_4, carbonato sodico ed acqua e disidratato con distillazione su $CaCl_2$. Facendovi gorgogliare l'ozono, preparato col solito apparecchio Siemens Halske e usato così come per l'ortonitroindone [2], l'indone gradatamente si andava sciogliendo e ossidando; per 30 grammi di prodotto si ottenne la sparizione di sostanza rossa e la decolorazione della soluzione dopo circa 30 ore.

(1) Gazz. Chim. Ital.. 1900 e 1906.
(2) Rend. R. Acc. 1912.

Scacciato per spontanea evaporazione il solvente, si aveva un non uniforme residuo imbevuto di sostanza sciropposa.

Col trattamento con cloroformio si separò la parte più solubile dalla meno solubile questa del peso di 15 grammi circa.

Una combustione direttiva dette percentuali corrispondenti a

C 51,3 H 3.2.

La presenza di ozonide in questa porzione veniva esclusa per lo meno per quantità apprezzabili. Essa era quasi interamente solubile in acqua dalla quale si otteneva in bei cristalli laminari gialletti con p. di f. 161°, facilmente solubile in etere, alcool, acido acetico, meno facilmente in benzolo e ancora meno in cloroformio; si ebbero:

da gr. 0,1174 di sost. gr. 0,2129 di CO_2 e gr. 0,0323 di H_2O.
da gr. 0,2301 di sost. gr. 0,4119 di CO_2 e gr. 0,0627 di H_2O. e %

C	49,45	48,81
H	3,04	3,02

Per $C_6H_3\langle^{COOH}_{COH}_{NO_2}$ C 49,2 H 2,6.

I caratteri e la composizione centesimale corrispondono all'acido 5-nitro-2-aldeide benzoico già preparato dal Wegscheider [3]. Come quello, sottoposto ad ossidazione in soluzione sodica al 20 % con soluzione di permanganato al 6 % in quantità corrispondente a 2 m. di $KMnO_4$ per 3 di corpo, si trasformò nell'acido 4-nitroftalico, fondente anidro a 161°, che si riottenne con etere dalla soluzione acquosa acidificata.

L'altra porzione del prodotto di ozonizzazione rimasta in soluzione cloroformica, scacciato il solvente, si riprese successivamente con etere di petrolio e con benzolo.

L'etere di petrolio estrasse dell'acido benzoico f. a 121° debitamente identificato.

Altro acido 5-nitro-2-aldeide-benzoico si ebbe nella parte meno solubile in benzolo.

Infine nelle parti più solubili, che allo stato sciropposo si separavano per evaporazione delle acque madri delle soluzioni, si ave-

(3) Monatsh. f. Ch. 24-805.

vano prodotti la cui percentuale in C ed H fa supporre la presenza di ozonide.

Infatti alcune combustioni di prodotti ricavati per precipitazioni con etere di petrolio dalle acque madri benzoliche dettero percentuali in carbonio tra 57 e 58 e di H attorno i 3,5.

Queste medesime porzioni vennero scaldate con acqua brevemente.

Nell'acqua si ritrovava acido benzoico ed acido 5-nitro-2-aldeide-benzoico.

Il residuo di tale trattamento fu bollito prima con etere di petrolio poi sciolto in benzolo. Per evaporazione dello stesso restò una massa sciropposa che seccata a 100° ed analizzata dette:

Per gr. 0,2226 di sost. gr. 0,4870 di CO_2 e gr. 0,0699 di H_2O e %

C 59,66 H 3,48.

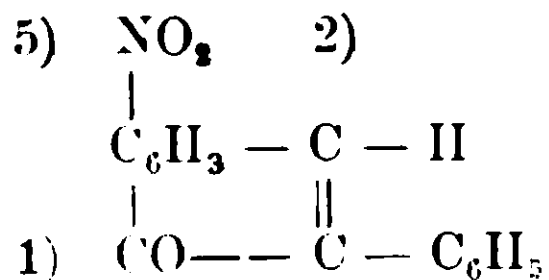
Questo prodotto bollito con carbonato sodico vi si sciolse gradatamente e la soluzione precipitata con acido cloridrico ed evaporata lasciò un residuo che cedette all'etere di petrolio dell'acido benzoico ed al benzolo dell'acido 5-nitro-2-aldeide-benzoico.

Tale comportamento induce a credere che si tratti dell'ozonide che vuole %

C 60,02 H 3,01.

L'ozonide non assumerebbe lo stato solido come per l'isomero orto, tale deduzione merita peraltro conferma.

L'identificazione dell'acido benzoico e dell'acido 5-nitro-2-aldeide-benzoico, prodotti di ossidazione e scissione del f. p. n. indone certo avutisi attraverso il suo ozonide, ne permettono stabilire la formula di costituzione

```
5) NO2     2)
   |
   C6H3 — C — H
   |      ||
1) CO——— C — C6H5
```

dalla quale risulta che la chiusura dell'anello nel passaggio da acido f. p. nitrocinnamico a indone avviene con la sostituzione nel nucleo benzinico del gruppo CO in posizione meta rispetto al l'NO_2 ed in posizione orto rispetto ad uno dei carboni del gruppo etilenico. L'NO_2 occupa rispetto al carbonile la posizione simmetrica a quella occupata nel f. o. nitroindone.

In una nuova porzione di indone ozonizzato, si sottopose all'azione del carbonato sodico tutto il prodotto della reazione, bollendolo moderatamente.

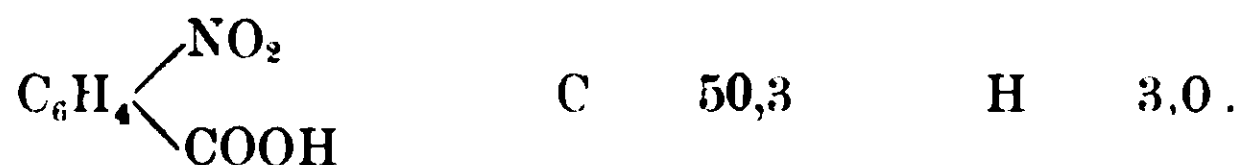
Oltre la sostanza sciropposa, l'acido benzoico e l'acido 5-nitro-2-aldeidebenzoico si ritrovarono tra i prodotti secondarii dell'acido paranitro-benzoico e dell'aldeide paranitro-benzoica entrambe identificate per il loro punto di fusione: 236° e 105° e per le loro proprietà.

Per l'acido p. nitrobenzoico si determinò la percentuale in C ed H.

Per gr. 0,1934 di sost. gr. 0,3551 di CO_2 e gr. 0,0560 di H_2O e %

C 50,07 H 3,21.

La teoria per

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\COOH\end{cases} \qquad C\ 50,3 \qquad H\ 3,0.$$

In piccole quantità si hanno sia tra i prodotti solubili che tra gli insolubili altri corpi, ma la loro identificazione richiede nuove preparazioni.

In quanto alla formazione di prodotti di scissione e di idratazione in soluzione cloroformica anidra valga quanto già si è detto a proposito dell'orto f. nitroindone [1].

Napoli — Istituto Chimico R. Università — Istituto di Chimica organica R. Politecnico.

La formula del Santolinenone α

Nota di L. FRANCESCONI ed N. GRANATA.

(Giunta il 16 agosto 1914)

Si è dimostrato che la formula del S.α pur avendo carbonio asimmetrico si accorda coll'inattività ottica dei suoi derivati, perchè il S. α è racemico, essendosi sdoppiato il composto idrossilamminoossimico nei suoi antipodi [2].

Vediamo ora quali prove, per la sua struttura, si possono ricavare dal comportamento dei derivati. Interessantissimo fra tutti è quello dei composti idrossilamminoossimico ed ossimico con gli acidi diluiti.

In verità l'azione degli acidi sopra l' idrossilammina-ossima erasi fatta allo scopo di riottenere il chetone, poichè dalla maggior

[1] L. c.

[2] L. Francesconi, N. Granata, A. Sanna - G. Ch. It. 1914, II, p. 354.

parte dei suddetti composti dei chetoni idrociclici, si riottengono facilmente i chetoni, eliminandosi prima l'idrossilammina aggiunta al doppio legame, poi, per idrolisi, generandosi il chetone dalle ossime. Cosi dalla carvenon-ossiamminoossima [1] si ha, con acido solforico diluito, l'ossima semplice e poi, da questa, il carvenone. La carvotanacetone-ossamminossima [2] dà pure l'ossima e poi ulteriormente il chetone. Le α e β santoninidrossilamminossime [3] già a freddo con acido cloridrico dànno una ossima ed in definitiva santonina. Tanto più prevedibile era il ripristino dei S. α, perchè il composto ossimico del S. α è facilmente idrolizzabile ed avrebbe dato il chetone, qualora si fosse eliminata l'idrossilammina addizionata al doppio legame, cosa che per primo avviene nei composti suddetti.

E' da rilevare sin d'ora che le idrossilammine-ossime le quali ridanno i chetoni hanno tutte il gruppo idrossilamminico nel nucleo. Non si conosce bene il comportamento delle carvossima idrossilammine, della Eucarvossima-idrossilammina e delle due pulegonidrossilammine-ossime (Semmler e Cusmano); quindi da queste non si può trarre alcuna norma.

L'α. S. idrossilammina-ossima si comporta in un modo molto diverso dalle suddette e tale da trovare analogia soltanto nella pulegonidrossilammina. Delle idrossilammine semplici dei chetoni $C^{10}H^{16}O$ è conosciuta solo quella del pulegone (che si ottiene direttamente); essa è terziaria ed ha il gruppo idrossilamminico fuori del nucleo. Dalla pulegonidrossilammina prima Harries [4], poi Semmler [5] ottennero una base derivante per eliminazione di una molecola d'acqua. A detta base il Semmler che la studiò e ne fece i derivati più importanti, assegnò la formola di struttura

```
(CH³)₂ = C
         | >NH
         C
       /   \
  H²C        CO
   |          |
  H²C        CH²
       \   /
        CH
         |
        CH³
```

([1]) Harries (Ber. 37 - 1341).

([2]) Harries e Stirm. Ber. 34 - 1932.

([3]) Francesconi e Cusmano. Ren. Acc. Lincei Voi. XVII. S. V. Fasc. IV pag. 210.

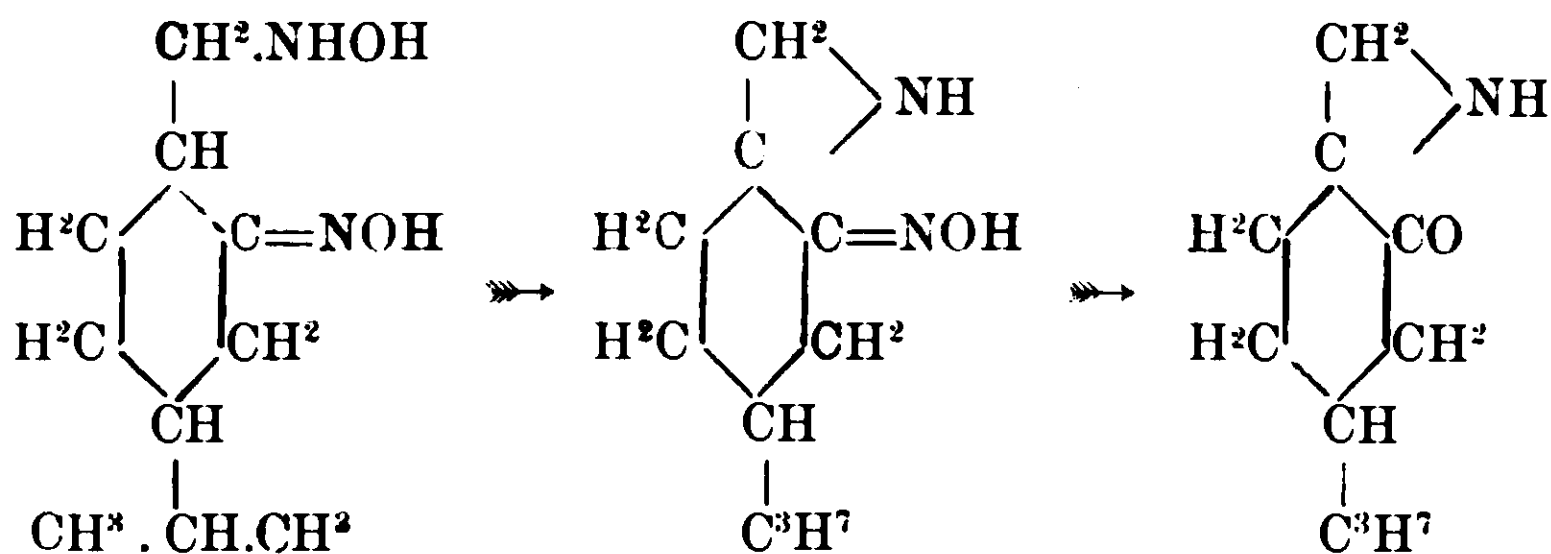
([4]) Loc. cit.

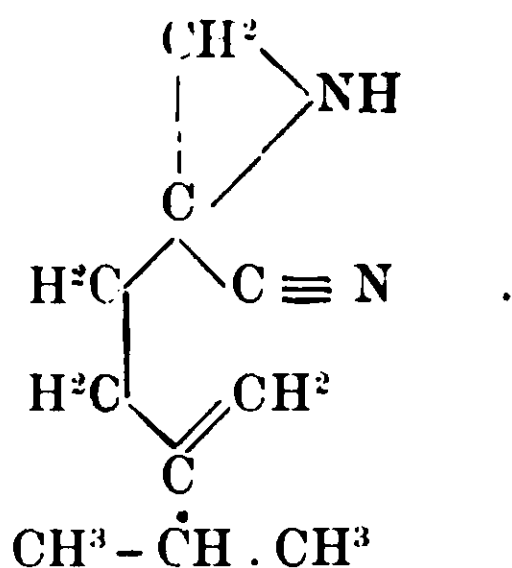
([5]) Ber. XIV. 950.

E' cioè una base biciclica ed ha proprietà molto singolari e caratteristiche. E' un olio solubile in acqua più a freddo che a caldo (2), sicchè il solo riscaldamento della mano ne fa intorbidare la soluzione satura a freddo e separare la base allo stato oleoso. Ha una densità vicina a quella dell'acqua (0,97°). E' base debole, ed il suo cloridrato elimina facilmente acido cloridrico.

Dà le reazioni degli alcaloidi; riduce un poco il liquido di Fehling ed il nitrato di argento a caldo.

La S. α. idrossilamminossima a sua volta per azione degli acidi non ha ridato sinora il *composto carbonilico*, ma si è decomposta per gradi, dando infine un'*imina oleosa.*

```
      CH².NHOH                CH²                    CH²
       |                       | \ NH                 | \ NH
       CH                      C /                    C /
  H²C/  \C=NOH           H²C/ \C=NOH            H²C/ \CO
     |   |        →→         |   |         →→       |   |
  H²C\  /CH²             H²C\ /CH²              H²C\ /CH²
       CH                     CH                     CH
       |                      |                      |
  CH³.CH.CH³                 C³H⁷                   C³H⁷
```

Ed oltre a detti composti, per azione ulteriore degli acidi sulla Iminoossima, aprendo il nucleo nel gruppo ossimico ed eliminando una molecola d'acqua come fa la canforossima, ha dato ancora una anidroidrossilamminoossima, di straordinario potere riducente che è molto probabile sia una *nitril-imina* cui spetti la formula di costituzione seguente:

```
          CH²
          | \ NH
          :  /
          C /
     H²C/ \C ≡ N   .
        |
     H²C\ //CH²
          C
   CH³ - CH . CH³
```

Come vedesi l'azione degli acidi sul composto idrossilamminoossimico ha dato risultati singolarmente interessanti.

Confrontando i derivati corrispondenti del S. α e del Pulegone (che tra tutti i chetoni conosciuti ciclici, non saturi, per molti riguardi più gli rassomiglia) e le relative proprietà risultano considerazioni che confermano la formula del S. α.

Pulegone

$H^3C-C-CH^3$
$\|$
C
H^2C / \ CO
H^2C \ / CH^2
CH
$|$
$H-C-H$
$|$
H

Ps = 0,936
PE = 221°
Lα + 22°
Nd = 1,4846
Mr = 46,51
MC = 46,13

Idrossilamino-ossima

$CH^3 \atop CH^3$ > C — NHOH
|
CH
/ \ C=NOH
| α,β |

α f. 118 (Semmeler),
β f. 143) Cusmano, riducono il Fehling a freddo.
Dànno entrambre un nitroso bleu.
Cristallizzano senza H^2O solubile in alcali e acidi.

Anidro pulegon-idrossilammina chetoimina

$CH^3 \atop CH^3$ > C \
| >NH
C /
|
/ \ CO
| |

Olio incoloro solub. H^2O più a freddo che caldo, come la coniina, odore di nicotina e salvia.
d=0,973 - Nd=1,47 ebollizione 91 a 8mm MR=48,38.
Riduce Fehling a caldo. ed a stento, riduce NO^3Ag. Dà le reazioni degli alcaloidi.

α-Santolinenone

H—C—H
‖
C
H^2C / \ CO
H^2C \ / CH^2
C
|
CH^3—C—CH^3
|
H

Ps = 0,8885
Nd= 1,4688
MR = 47,7
Racemico

Idrossilamino-ossima

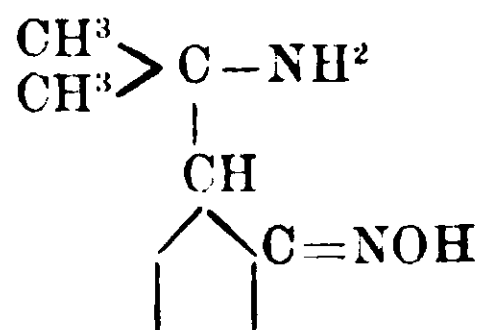
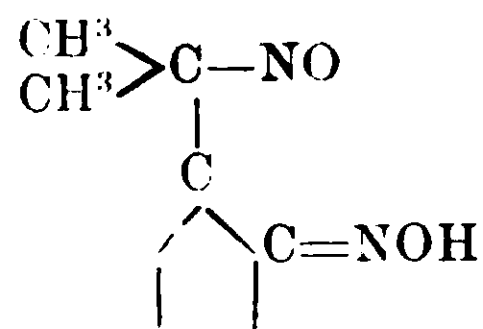
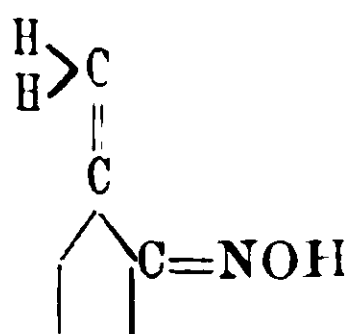
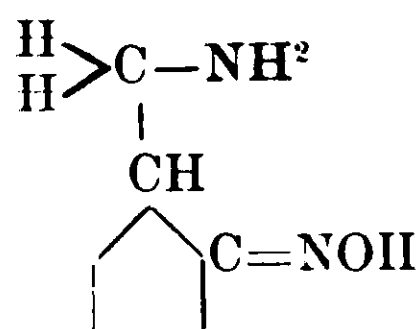
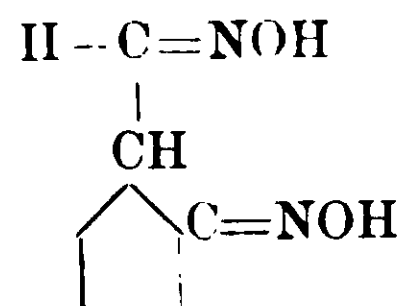
$H \atop H$ > C—NHOH
|
C - H
/ \ C=NOH
| |

f. 190° riduce il Fehling a freddo in soluzione alcol. cristallizza senza H^2O. Poco solubile negli alcali, più facilmente negli acidi. Con HgO dà il composto diossimico fus. 260° incoloro. Ossalato fus. 222°. Composto di benzoilico f. 127°-34°. Inattivo.

Cheto-imina

$H \atop H$ > C \
| >NH
C /
|
/ \ CO
| |

Olio incoloro-solubile in H^2O più a freddo che a caldo. Odore di nicotina e menta.
Ps = a quello di H^2O
Riduce il Fehling a caldo e a stento; riduce il NO^3Ag; riduce HgO a freddo.
Dà le reazioni degli alcaloidi.

Ossima	*Ossima amina*	*Nitroso-ossima*
 Non si ha diretta-ente perchè dà quella ell'isopulegone per e-igrazione del doppio game. E' probabilmente il omposto fus. a 141°, de-ivante dalla idrossilam-nina semplice con HCl n soluzione eterea. (L. 'rancesconi e G. Sanna)	CH^3 CH^3 > C – NH^2 | CH /\ C=NOH | | XX^{na}, non se ne dà il p. di fusione. Si ha dalla cheto imina per azione della H^2NOH	CH^3 CH^3 > C – NO | C /\ C=NOH | | Bleu fuso.
Ossima	*Ossima amina*	*Diossima*
H H > C || C /\ C=NOH | | Liquida. Riduce il Fehling previo trattamento con HCl. Ridà il chetone se trattato con acidi diluiti.	H H > C – NH^2 | CH /\ C=NOH | | XX^{na}, f. 155°,3. Dalla soluz. etere con HCl si ha il cloridrato f. 246°. Si ottiene dalla idrossossima per auto riduzione. Riduce il Fehling dopo trattata con HCl. Il cloridrato in soluz. al 4 %, inattivo.	H – C=NOH | CH /\ C=NOH | | Incolora XX^{na}, f. 260. Riduce il Fehling dopo azione di HCl. Solubilissima - alcali ed acidi. Dalla idross-ossima con HgO e per riscaldamento. Dibenzoil-composto f. 157°, inattivo.

I°) Che il S. α dia valori anormali per Nd ed R.m. vorrebbe dire che è composto a tipo metilenico, perchè tali deviazioni si riscontrano solo in composti di detto tipo.

II°) Che il S. α. non dia direttamente idrossilammina semplice mentre la dà il Pulegone, si accorda colla regola empirica di Harries [1], cioè che i composti idrossilamminici semplici si ottengono solo *dai chetoni col carbonio β fuori del nucleo e terziario*, come nel pulegone, nel canferforone, e per la serie grassa, nell'ossido di mesitile, forone, dipnone etc. mentre nel S. α è bensì fuori dei nucleo, ma è *primario.*

III°) Che il S. α dia l'idrossilamminossima come il pulegone ed altri chetoni ciclici (carvone, carvenone) dimostra nello stesso tempo che nel S. α il *carbonile è nel nucleo* ed il doppio legame in posizione α. β.

Che poi il doppio legame sia semiciclico, è provato dalla analogia colla pulegonidrossilamminossima perchè entrambe cristallizzano anidre, mentre le altre per lo più con acqua.

IV°) Il prodotto di ossidazione dell'idrossilamminossima non è colorato ed ha caratteri diossimici, ciò esclude in modo assoluto che il suo gruppo idrossilamminico sia terziario, come è nelle pulegone-idrossilamminossime le quali dànno un nitroso composto bleu.

V°) Il comportamento della S. α idrossilamminossima rispetto agli acidi è diverso da quello di vari tipi di idrossilamminossime note (manca quello della carvenone e della pulegone idrossilamminossima) e rassomiglia a quello della pulegonidrossilamina semplice, quindi la S. α. idrossilamminossima, ha il tipo di detta base. Infatti: quelle col gruppo idrossilamminico nel nucleo, tanto in un carbonio secondario, (carvotanacetone) che in carbonio terziario, (carvenone) eliminano facilmente l'idrossilammina aggiunta al doppio legame dando ossime ed in definitiva chetoni, mentre questa elimina il gruppo ossimico e ritiene quello idrossilamminico, quindi detto gruppo oltrechè è l'ultimo ad attaccarsi dopo l'ossimico, sarebbe anche l'ultimo a distaccarsi.

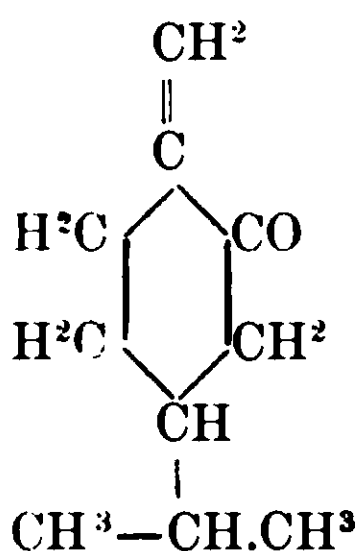
Ciò vuol dire che: « Il gruppo idrossilamminico non si trova nel nucleo ma fuori del nucleo »: come nelle idrossilammine del pulegone e del canferforone.

(1) Ann. 330 p. 185.

Oltre a ciò la più grande analogia fra il S. α. ed il Pulegone si ha nel comportamento dei relativi composti idrossilamminici di fronte agli acidi; perchè a differenza di tutti i composti col gruppo idrossilamminico nel nucleo e che lo perdono facilmente, questi due soltanto dànno immine cicliche e ciò vuol dire che il nucleo etero ciclico azotato si può fare soltanto quando può costituirsi il ciclo con un atomo di carbonio di una catena laterale. D'altra parte l'analogia delle proprietà fisico chimiche delle due ciclo immine è invero sorprendente.

VI^0) Le formule del S. α e del pulegone danno ragione finalmente della stabilità dell'ossima del S. α sotto l'azione degli acidi forti, in confronto dell'instabilità dell'ossima del pulegone, poichè in questo soltanto può avvenire l' emigrazione del doppio legame dalla posizione α. β ad un'altra, fuori del nucleo.

Riassumendo, dai risultati delle esperienze eseguite sul S. α e suoi derivati, risulta che la sua formula di struttura

```
          CH²
          ‖
          C
        /   \
   H²C        CO
     |        |
   H²C        CH²
        \   /
          CH
          |
     CH³—CH.CH³
```

risponde al complesso del comportamento chimico:

a) Il S. α. dà un composto idrossilamminico direttamente; deve quindi avere il doppio legame in posizione α β rispetto al carbonile, ed essere stabile agli acidi, che tendono a portarlo in quella posizione (come per il diidrocarvone, l'isopulegone [1] [2] ed il carone che danno carvenone, pulegone e carvacrolo [3]).

b) Dà un composto ossimico proprio: deve avere il doppio legame in posizione da non emigrare per azione degli alcali, come nel pulegone che dà invece l'isopulegonossima.

c) Dà il composto idrossilamminossimico: il carbonile non deve essere nel nucleo, secondo la regola empirica di Harries. Quindi

[1] Wallach ann. 286 — 119.
[2] Harries a Roeder Ber. 32. 3357.
[3] Klages Ber. 32. 1517.

il S. α. è un chetone e non un aldeide (manca d' altronde la reazione di Schiff).

d) Il composto idrossilamminico dà per ossidazione un composto incoloro ossimico; deve quindi avere il gruppo idrossilamminico in un atomo di carbonio secondario o primario, e d'altra parte questo non eliminandosi direttamente deve essere fuori del nucleo; con ciò si accorda l'analogia di comportamento col gruppo idrossilamminico del pulegone, nel dare la ciclo immina.

e) Non forma direttamente il composto idrossilamminico; da ciò il carbonio fuori del nucleo non può essere terziario, ma secondario o primario, d'accordo con la formazione del composto incoloro per ossidazione della idrossilamminossima.

PARTE SPERIMENTALE.

S. α Idrossilammioossima $C^{10}H^{17}\langle^{NHOH}_{NOH}$

Caratteri e derivati immediati. — E' una polvere bianca cristallina, solubile in alcool più a caldo (6 %) che a freddo, solubile in etere, etere acetico, poco solubile in acqua, poco negli alcali; solubilissima negli acidi inorganici ed organici.

Cristallizzata dall'alcool si presenta sotto forma di prismi esagonali, incolori trasparenti, fus. a 190° e a tale temperatura svolge delle bollicine gassose ed in parte cristallizza.

Dopo rifonde verso i 260°. Avviene in questa reazione, per opera del calore, simultaneamente una ossidazione e riduzione, e si forma un'aminossima e una diossima. La sua soluzione acquosa, che ne contiene disciolta piccola quantità, riduce un poco il Fehling, ma lo riduce energicamente la soluzione alcoolica, nel qual caso la riduzione è lenta a freddo e rapidissima a leggero riscaldamento.

Se inoltre la sostanza si riscalda anche leggermente con acido cloridrico, allora il Fehling viene ridotto energicamente anche a freddo. Riduce pure l'ossido giallo di Hg, il nitrato di Ag, ma a stento ed a caldo. Trattata col fosfomolibdato sodico, dopo un certo tempo dà una colorazione bleu non molto intensa; tale colorazione si ha pure per aggiunta di qualche goccia di ammoniaca.

Ossalato dell'idrossilamminossima. — Sciogliendo l'idrossilamminossima in un miscuglio in parti eguali d'alcool e d'etere e trattando

con quantità eguale di acido ossalico anidro in etere anidro, dopo un certo tempo si precipita l'ossalato deil'idrossilamminossima, in cristalli piccolissimi, solubili in alcool, quasi insolubili nell'acqua anche a caldo, solubili per prolungata ebollizione nell'alcool a 50 %, da cui raffreddando riprecipita. Fonde a 222° e si decompone svolgendo gas:

Sostanza gr.: 0,1471; N. cc. 16,1; T. = 20°,5; H. = 760.

Calcolato N % 11,5; Trovato 11,7 %.

Idrossilamminossima di benzoile. = Gr. 2 di idrossilamminossima con 100 cc. di una soluzione di KOH al 12 %. si lasciano bollire per un paio di minuti, si filtra a caldo per separare l'idrossilamminaossima indisciolta ed al liquido contenente sciolti solo gr. 0,70 di idrossilamminossima, dopo raffreddato, si aggiunge cloruro di benzoile e si sbatte. Il composto si forma quasi subito e si separa in massa pastosa bianca, che dopo un poco indurisce. Detta massa è solubile nell'etere col quale si può estrarre; se poi l'etere si lava con carbonato sodico e poi si distilla, rimane indietro una sostanza liquida, densa, che raffreddata ben presto si rapprende in una massa cristallina, solubilissima in etere a caldo da cui si ha in cristalli bianchi trasparenti fusibili a 129°. Ricristallizzata dall'etere fonde a 127-129° e dopo fusa a 134°.

Dalle acque madri si ha lo stesso prodotto. L'idrossilammina rimasta, trattata a sua volta, nelle stesse condizioni, con cloruro di benzoile dà ancora dell'altro prodotto in bei cristalli aghiformi, fusibili a 134°. Dalle acque madri concentrate si ha sempre in cristalli mammellonari fusibili a 129° poi a 134°. Sebbene non vi sia una rigorosa coincidenza fra i varii punti di fusione, pure il composto avuto nelle due preparazioni è sempre il medesimo, poichè si ebbero dall'alcool cristallizzati nelle identiche forme cioè in cristalli lunghi e sottili che si dispongono a ventaglio e che alla loro volta si dispongono in gruppo formando delle rosette; dall'etere si hanno in cristalli bellissimi cubiformi con due spigoli smussati.

Analisi:

Sost. gr. 0,3092; N cc. 18,1; T 13 H 759.

» » 0,2606; CO^2 = gr. 0,6551; H^2O = gr. 0.1642.

Calcolato per: $C^{24}H^{28}O^4N^2 + \frac{1}{2} H^2O$: C % 69,06; H % 6,95; N % 6,71.

Trovato: C % 68,53; H % 7,00; N % 6,91.

Evidentemente il composto cristallizza con ½ molecola d'acqua; per riscaldamento rapido la perde e fonde a 127°, mentre il suo punto

di fusione sta a 134° quando è anidro. Con potassa alcoolica diluita si saponifica e dà acido benzoico e idrossilamminossima.

Azione del calore sulla idrossilamminossima.

a) Aminoossima $C^{10}H^{17}\langle{}^{NH^2}_{NOH}$. — Si ottiene, insieme con la diossima, per azione del calore sulla idrossilamminossima. Si separano i due composti trattandoli a caldo con alcool da cui precipita cristallizzata la diossima, rimanendovi disciolta l'ammina.

Si distilla l'alcool, il residuo si riprende con etere a caldo si filtra e dal filtrato etereo si ha l'amminossima in grossi e bei cristalli fusibili a 155°. Se in una soluzione eterea di ammina si fa passare una corrente di HCl gassoso, precipita, bianco voluminoso, il cloridrato di amminossima. Tale sostanza è solubilissima in acqua da cui si cristallizza; fonde a 246° in un liquido rosso bruno, svolgendo bolle. L'analisi per il cloro dà valore intermedio tra un mono ed un bicloridrato. In soluzione acquosa al 4 % risultò inattiva.

b) Diossima $C^{10}H^{16}\langle{}^{NOH}_{NOH}$. — E' una sostanza cristallina bianca solubile in alcool, poco solubile in etere, solubilissima negli acidi e negli alcali. Dall'alcool si ha in cristalli prismatici, fusibili a 260°: prima di fondere ingiallisce e poi diventa di un colore rosso scuro. Trattata col cloruro di benzoile, dà un derivato di benzoilico, fusibile a 157°-8°.

Riduce il Fehling, previo trattamento con HCl.

Derivato dibenzoilico $C^{10}H^{16}\langle{}^{N.O.COC^6H^5}_{NO.COC^6H^5}$. — Il cloruro di benzoile sulla diossima, col metodo Schotten-Baumann dà un derivato dibenzoilico.

Gr.1 di diossima si scioglie in 0,56 di potassa in poca acqua e si tratta con gr. 0,14 di cloruro di benzoile. Si forma una pasta che si scioglie in molto etere. La soluzione eterea si sbatte con carbonato sodico e si distilla quasi a secco. Il prodotto solido che presto si separa si scioglie in etere di petrolio e poi si scioglie a caldo in alcool in cui come la sostanza madre è poco solubile e dal quale si

separa in ciuffi di cristalli soffici, bianchi, fusibili a 155°. Ricristallizzato fonde a 157°-58°.

Analisi:

Sost. gr. 0,1516. N. cc. 9,5. T 25°. H 756.

Calcolato per $C^{24}H^{26}O^{4}N^{2}$: N % 6,89.

Trovato: N % 7,13.

Azione dell'ossido di mercurio sull'idrossilamminossima.

Diossima. — Se si tratta una soluzione alcoolica di idrossilamminossima con ossido di mercurio si osserva già, anche a freddo, una riduzione dell'ossido. Si ha l'ossidazione del gruppo idrossilamminico e si forma la diossima identica a quella che deriva per ossidazione coll'acido nitroso [1] ed a quella per azione del calore.

Per ottenere detta diossima più facilmente e pura dopo vari tentativi si è trovato il seguente metodo:

Gr. 15 d'idrossilamminossima si sciolgono a caldo in 200 cc. di alcool indi si mettono gr. 60 di ossido di mercurio e si scalda per 6 ore a b. m. a ricadere. Si filtra a caldo ed il filtrato alcoolico si sottopone alla corrente di idrogeno solforato che precipita così quel po' di ossido di mercurio che si trova in sospensione e decompone un composto mercurico che si forma dalla diossima. Si filtra, il filtrato alcoolico si distilla quasi a secco ed il residuo si riprende con acqua e si scalda a b. m. sino ad eliminazione completa dell'idrogeno solforato; quindi si raccoglie sul filtro e si lava con acqua. Il composto diossimico si ha puro, cristallizzandolo dall'alcool. Fonde a 260°. La resa è quasi teorica.

Non solo il punto di fusione, ma ancora il punto di fusione del derivato dibenzoilico (fus. 158°), e le sue forme cristalline, stanno a dimostrare che si tratta della diossima già studiata ed ottenuta con laborioso processo, riscaldando l'idrossilamminossima.

Azione degli acidi sulla idrossilamminossima.

Si sperava di ottenere il Chetone tanto più che l'ossima semplice con gli acidi lo ridà facilmente. Invece si ebbe una serie di prodotti di degradazione dell'idrossilamminossima, che però ci permisero di dedurne la formula.

[1] Francesconi e Scarafia Rend. acc. Lincei Vol. XX, S. 5, fasc. 7.

Quanto si è osservato nel corso delle esperienze si riassume qui appresso: l'acido cloridico, come pure l'acido solforico ad una cc.ne dal 20 al 30 % riscaldando da cinque a sei ore scompongono solo in parte l'idrossilamminossima; ad una cc.ne del 50 %, riscaldando da 5 sino a 14 ore, la decompongono invece totalmente dando l'uno o l'altro di diversi derivati basici. Mai se ne è avuto il Chetone.

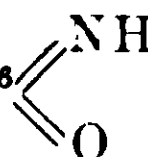
Anidro-ossima-idrossilammina o *Nitrilimina*. — Gr. 5 di idrossilamminossima si tennero a ricadere per 14 ore con acido cloridrico diluito (50 di HCl conc. e 50 di acqua).

Si ha una soluzione limpida colorata in giallo la quale si concentra nel vuoto. Passa un liquido incoloro di nessun odore caratteristico, rimane indietro un liquido denso colorato in giallo rosso che si sbatte con etere. quindi lo si tratta con carbonato sodico sino a reazione nettamente alcalina e lo si distilla in corrente di vapore. Il liquido distillato riduce energicamente il Fehling a freddo. Il residuo si estrae parecchie volte con etere da cui per svaporamento si hanno dei bei cristalli prismatici che fondono a 119°-120°. Riducono il Fehling a freddo così energicamente come l'idrossilammina libera (H^2.NOH). Un cristallino determina nel Fehling immediatamente, attorno a sè, un precipitato rosso; è solubilissima in etere, in alcool, solubile in acqua debolmente acida, in acqua a caldo da cui per raffreddamento riprecipita in cristalli laminari rombici, lucenti. Non solo manifesta un gran potere riducente con il Fehling, ma ancora in un modo singolare, col Nitrato di Ag. dalle cui soluzioni precipita istantaneamente, ed a freddo l'argento cristallizzato felciforme (vedasi l'interessante fenomeno al microscopio). Col fosfomolibdato sodico dà una colorazione verde che passa ad un bleu intenso in breve, ed a differenza dell'idrossilamminossima, per aggiunta di qualche goccia di ammoniaca alla soluzione fosfomolibdica, dà istantaneamente una colorazione bleu intensa. Se si tratta in soluzione acquosa con ossido di mercurio giallo, lo riduce di già energicamente a freddo ma la soluzione non si colora, quindi non si forma un *nitroso composto*; se però si filtra e si porta a secco nel vuoto, si ha un residuo vischioso giallastro, solubilissimo in alcool da cui riprecipita per aggiunta di acqua; però estraendolo con etere, e svaporando il solvente si hanno goccioline oleose gialle che col tempo assumono forma cristallina.

Il composto fusibile a 119-120° si ottenne in discreta quantità in una preparazione, operando così. Dopo riscaldata la soluzione

cloridrica per circa 20 ore e concentrata nel vuoto sino a secchezza, si riprese con poca acqua e si saturò con bicarbonato sodico. Si separò idrossilamminossima inalterata, riconoscibile dal punto di fusione dopo cristallizzata dall'alcool; estraendo le acque con etere si ha la base iminica solubile a freddo di cui appresso. Dalle acque alcaline saturando con precauzione con potassa caustica, precipita una base che si rapprende subito cristallizzando, e che è la base fusibile a 119-20°. Detta base si raccoglie, si lava con acqua. A caldo si scioglie in acqua da cui cristallizza a stento e dopo qualche tempo. Cristallizza pure dall'etere e ligroina. Riduce energicamente il Fehling - precipita dal nitrato d'argento, il metallo cristallizzato; ha infine tutti i caratteri della sostanza descritta. - Analisi:

1. Sost. gr. 0,1908; N cc. 28,1; T 12,5°; H 759
2. Sost. gr. 0,1066; » 15,75; » 11,5; » 766
3. Microanalisi [1]. Sost. mmg. 3,022; N cc. 0,437; T=10; H=761; N % 17,47.
4. Microanalisi. Sost. mmg. 3,966; CO^2 mmg. 7,66; H^2O mmg. 3,59, da cui per $C^{10}H^{16}N^2$

	Calcolato	Trovato			
		I	II	III	IV
C %	73,1	—	—	—	72,68
H	9,75	—	—	—	10,13
N	17,1	17,4	17,7	17,47	—

L'origine del composto fusibile 119° 20° ed il suo forte potere riducente, si accordano colla formula di struttura.

Iminossima $C^{10}H^{16}\langle{}^{NH}_{NOH}$. Gli ultimi estratti eterei della soluzione alcalina previa concentrazione su b. m., ripresi con acqua danno un residuo cristallino fusibile a 168-72° solubile a caldo nell'acqua da cui si ha in forma di piccoli ciottoli opachi fusibili a 169-72°. Dall'alcool dà cristalli crociformi. E' solubile negli alcali molto più dell'idrossilamminossima, meno solubile negli acidi diluiti. Riduce il Fehling a caldo a stento, ed energicamente a freddo se trattata prima con acido cloridrico.

[1] Le microanalisi ci furono gentilmente fatte dal Dr. Emilio Sernagiotto. Ad esso rivolgiamo i nostri ringraziamenti.

Col fosfomolibdato sodico, come l' idrossilamminossima e l'anidro-ossima idrossilammina non dà precipitato, ma a loro differenza la soluzione anche dopo molte ore non assume alcun colore bluastro e solo per aggiunta di qualche goccia di ammoniaca dà un bleu chiaro; non riduce neanche a caldo l'ossido di mercurio; riduce a stento ed a caldo il nitrato d'argento. Quindi ha più deboli proprietà riducenti deil'idrossilamminossima e dell'anidro-ossima idrossilammina e ciò vorrebbe dire che è scomparso il gruppo idrossilamminico. Dal comportamento si ritiene trattisi di un'ossima immina, che si formerebbe direttamente per disidratazione od anche in seno alla soluzione alcalina, dalla immina semplice coll' idrossilammina libera, per il tatto che precipita col tempo della soluzione stessa. La resa per i due prodotti è stata di qualche decigramma, partendo da 5 gr. di sostanza. Da un'altra esperienza con quantità maggiori e pur seguendo interamente il processo precedente, si ebbero risultati assai differenti; e cioè: estraendo con etere la soluzione concentrata nel vuoto e resa alcalina, si ebbe solo una piccola quantità di olio giallo odorante di base, solubile in molti solventi e solubilissimo nell'acqua, ma nessuna traccia dei precedenti prodotti. Tanto le acque distillate nel vuoto, che quelle distillate in corrente di vapore (dopo resa alcalina la soluzione estratta con etere) riducevano il Fehling ed acidificate, evaporate a bagno maria, dettero una sostanza oleosa rossa ed un residuo cristallino costituito di *Cloruro ammonico* in quantità corrispondente per la decomposizione di tutta l'idrossilammina impiegata.

Santolinenon-immina $C^{10}H^{16}\langle{}^{NH}_{O}$. — Ripetendo la prova su gr. 3 di idrossilammina ossima con l'acido cloridrico ad una cc.ne del 50 %, e riscaldando per sei ore, estraendo quindi con etere la soluzione resa alcalina, per svaporamento del solvente si ebbe una discreta quantità di olio giallastro, che ripreso con poca acqua separò un po' di idrossilammina ossima, mentre la parte oleosa si sciolse rapidamente. La soluzione acquosa ha un odore caratteristico di base nicotinica e presenta un comportamento verso certi reagenti assai singolare. Se si riscalda la soluzione satura a freddo essa diventa lattiginosa e si separa il composto iminico in goccioline oleose incolore aventi una densità presso a poco eguale alla soluzione satura. Il solo riscaldamento della mano produce di già un intorbidamento, raffred-

dando la soluzione l'intorbidamento sparisce e le goccioline a poco a poco si ridisciolgono. Riduce a stento il Fehling a caldo, riduce il nitrato d'argento a caldo e l'ossido di mercurio. Dà inoltre molte reazioni degli alcaloidi: così col reattivo di Sonnenchein dà un precipitato giallastro come fa la stricnina, la piperidina ecc., che per aggiunta di ammoniaca si scioglie, assumendo la soluzione una colorazione bleu cobalto intenso come la berberina, l'aconitina. Con l'iodio-iodurato dà un precipitato rosso bruno, come la nicotina. l'atropina. Queste proprietà caratteristiche si riscontrano anche nella base derivante per azione degli acidi sulla pulegonidrossilammina (1)

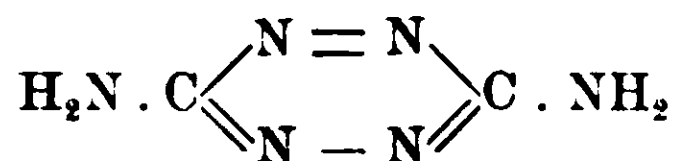
La sua formula è esaurientemente dimostrata dalle considerazioni che si fecero nella parte teorica.

Cagliari — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Sulla diaminotetrazina simmetrica
Nota IV di G. PONZIO e C. GASTALDI

(Giunta il 30 dicembre 1914).

Abbiamo già descritto, nelle due prime Note su questo argomento (2), il metodo di preparazione della diaminotetrazina simmetrica

$$H_2N\,.\,C\left\langle\begin{matrix} N = N \\ N - N \end{matrix}\right\rangle C\,.\,NH_2$$

partendo dal cloridrato di aminoguanidina $CH_6N_4\,.\,HCl$.

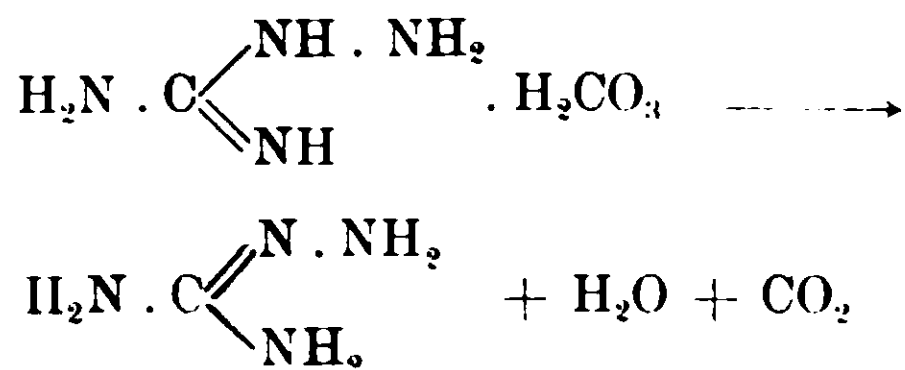
Vogliamo ora accennare ad un metodo di formazione di detto composto, fondato sul comportamento verso il calore del bicarbonato di aminoguanidina $CH_6N_4\,.\,H_2CO_3$; proprietà così caratteristica per questo sale che è strano sia sfuggita ad uno osservatore scrupoloso come Thiele, il quale io ha per il primo ottenuto (3) ed ha anche riconosciuto che per ebollizione con acqua perde anidride carbonica ed ammoniaca.

Noi abbiamo ora potuto dimostrare che il bicarbonato di amino-

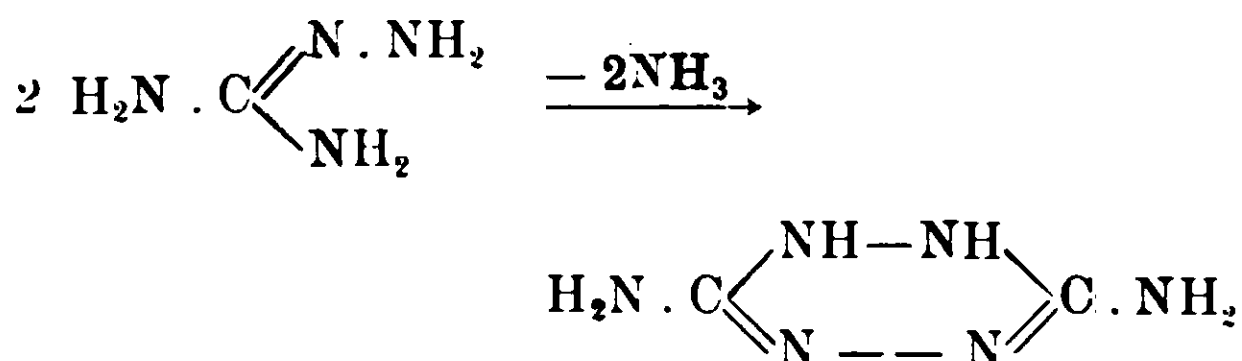
(1) Semmler Ber 37, p. 950.
(2) Gazz. Chim. XLIII, 2, 129 (1913) e XLIV, 1, 257 (1914).
(3) Annalen *302*, 332 (1908).

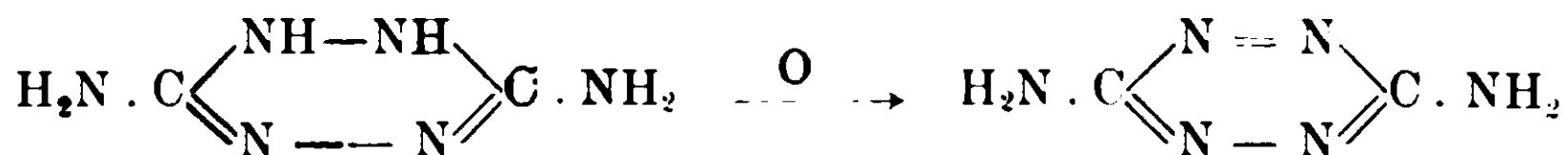
guanidina perde per riscaldamento soltanto anidride carbonica ed acqua, trasformandosi in aminoguanidina

$$H_2N . C \begin{matrix} \diagup NH . NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{matrix} . H_2CO_3 \longrightarrow$$

$$H_2N . C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N . NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} + H_2O + CO_2$$

la quale poi perdendo, a sua volta, ammoniaca dà origine ad N-v-diidro-C-diaminotetrazina

$$2\ H_2N . C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N . NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix} \xrightarrow{-2NH_3}$$

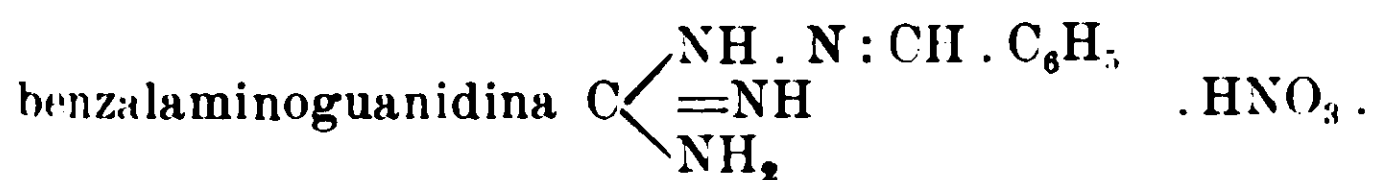
$$H_2N . C \begin{matrix} \diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C . NH_2$$

E se l'operazione si fa nelle condizioni volute si può ottenere la diaminotetrazina simmetrica, cioè il prodotto dell'ossidazione spontanea del diidroderivato preformatosi

$$H_2N . C \begin{matrix} \diagup NH - NH \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C . NH_2 \xrightarrow{O} H_2N . C \begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C . NH_2$$

Conviene, a tale scopo, mescolare intimamente in un mortaio cloridrato di aminoguanidina con un grande eccesso di bicarbonato sodico, mettere la polvere in una larga capsula di porcellana e scaldarla a bagno maria rimescolando continuamente. L'ossidazione, per opera dell'ossigeno atmosferico, della **N**-v-diidro-C-diaminotetrazina, che si forma dall'aminoguanidina nel modo sopra indicato, è così molto facilitata: difatti la massa si colora quasi subito in roseo, poi in rosso sempre più intenso, mentre si svolgono anidride carbonica, vapor acqueo ed ammoniaca. Dopo un'ora si tratta il prodotto con acido acetico diluito, alla soluzione si aggiunge un po' di acido nitrico: si separa così il nitrato della diaminotetrazina simmetrica

$$C_2H_4N_6 . HNO_3 . {}^1/_2H_2O ,$$

fusibile a 180-82° con viva decomposizione, dal quale, con ammoniaca, si mette in libertà la base, che, cristallizzata dall'acqua, si fonde a 204-205°, conforme ai nostri dati (loc. cit.).

Il rendimento è tuttavia sempre molto piccolo perchè la maggior parte dell'aminoguanidina rimane inalterata: infatti trattando le acque

madri nitriche con benzaldeide si ha subito separazione di nitrato di benzalaminoguanidina $C\begin{cases} NH . N : CH . C_6H_5 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} . HNO_3$.

Nello stesso modo procede la reazione scaldando a 100° il bicarbonato di aminoguanidina ben polverizzato, sia da solo che mescolato con sostanze inerti quali il carbonato di calcio o la pomice; ma il rendimento è ancora minore poichè in dette condizioni il bicarbonato di aminoguanidina non è mai così suddiviso come quando si forma per azione del cloridrato sul bicarbonato sodico in eccesso.

Così pure scaldando a temperatura più elevata, p. es. a 120°, si ha una formazione più rapida della diaminotetrazina, ma il prodotto quasi subito si altera e la massa rosso-sangue si decolora.

Sali della diaminotetrazina simmetrica. — Oltre ai sali già descritti nella Nota I (loc. cit.), la diaminotetrazina ne dà anche altri, poco solubili in acqua e che si separano trattando *a freddo* la soluzione acquosa concentrata della base, cogli acidi corrispondenti.

In tal modo abbiamo ottenuto il *bromidrato*, laminette gialle splendenti che all'aria si alterano e riscaldate esplodono verso 120° con grande violenza; il *picrato* giallo amorfo, ecc.

Ma il più interessante di tutti ci sembra essere il *bicarbonato di diaminotetrazina simmetrica* $C_2H_4N_6 . H_2CO_3$ che precipita trattando con soluzione concentrata di bicarbonato potassico la soluzione di un altro sale qualsiasi, e si ottiene nel miglior modo, ed allo stato di purezza, facendo passare una corrente di anidride carbonica nella soluzione acquosa fredda della base. Costituisce laminette giallo ranciate, stabili all'aria, pochissimo solubili nell'acqua e insolubili nei comuni solventi organici, le quali scaldate a 100° perdono l'acido carbonico lasciando come residuo la diaminotetrazina anidra, fusibile a 206-207° con decomposizione.

Gr. 0,6354 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° gr. 0,2282.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_2H_4N_6 . H_2CO_3$: acido carbonico 35,63; trovato 35,92

Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

Su alcune proprietà delle leghe di tallio e piombo

Nota di LUIGI ROLLA

(Giunta il 4 novembre 1914).

Le ricerche recenti di Kurnakow [1] hanno dimostrato che, in alcuni casi, a un punto di massimo del diagramma di fusione di un sistema binario, non corrisponde un punto singolare sulla curva delle proprietà fisiche.

Per esempio, nel sistema tallio-piombo, sia per mezzo dell'analisi termica, sia coi metodi micrografici, fu provata l'esistenza di una fase solida α (fino a una percentuale atomica del 6,5 di piombo) che ha la forma cristallina del tallio stabile a temperatura superiore a 227°, e di una fase solida β (che ha una composizione compresa tra il 24,7 % e 100 % (in atomi di piombo) che cristallizza, come il piombo, in ottaedri del sistema regolare. A questa fase β appartiene il ramo rapidamente ascendente del diagramma di fusione che presenta un massimo. Il rapporto ponderale fra i due componenti, in corrispondenza di questo massimo, è compreso tra 1,67 e 1,83, e il massimo stesso si distingue dagli analoghi punti che si riscontrano in altre leghe, perchè la concentrazione atomica che gli compete non è rappresentabile con un multiplo semplice. Di più, il punto singolare che, in corrispondenza di esso, dovrebbe esistere sulla curva della conducibilità elettrica e della durezza non c'è. A 25°,0, la conducibilità è data da una curva continua, a minimo, e questo non corrisponde al massimo del diagramma di fusione. Lo stesso deve dirsi per la durezza, e si potrebbe concludere che le leghe di piombo e tallio sono costituite da soluzioni solide. Questo comportamento singolare mi ha suggerito una serie di ricerche sulle proprietà fisiche di queste leghe. Ho considerato dapprima la fase solida β e ne ho studiato le proprietà termoelettriche.

1. Secondo le esperienze di Bernoulli [2], una soluzione diluita di due metalli è, per confronto ai metallo solvente, negativa termoelettricamente, o, se si vuole, funziona come il bismuto in confronto cogli altri metalli. Oltre a ciò, al crescere della concentrazione della lega, si ha una forza termoelettrica crescente, cosicchè la soluzione

[1] Zeit. für anorg. Chemie, *52*, 430; *64*, 149; *83*, 200; *88*, 109.
[2] Ann. der Phys, XXXIII, 692 (1910); XXXV (1911) 162.

solida partecipa sempre più della natura bismutica riguardo al solvente. E, secondo la nota teoria di Schenck, essendo

$$\varepsilon = k \ln \frac{p_1}{p_2}$$

(dove ε è la forza termoelettrica per una differenza di un grado di temperatura, k è una costante, e p_1, p_2 le pressioni degli elettroni nella lega e nel metallo solvente), in base a questi risultati sperimentali, $p_1 < p_2$, e la legge di Babo sembra poter esser generalizzata ai fenomeni elettronici.

Bernoulli ha esteso le sue ricerche alle leghe di

Ag — Tl
Ag — Sn
Cd — Hg
Cu — Sn
Cu — Zn

e ha trovato un ottimo accordo fra la teoria e l'esperienza. Le leghe di piombo e tallio mostrano anche a questo riguardo, una singolarità degna di nota. La fase solida β, almeno finchè la percentuale di tallio è assai piccola, è positiva termoelettricamente per rapporto al piombo

Si hanno, per esempio, i valori:

Lega	F. termoelettrica per la diff. di 1° in 10^{-6} volt
Tl : 6 %	+ 5,1
» 4 %	+ 3,8
» 2 %	+ 0,9

Questi furono ottenuti col metodo di compensazione, e il dispositivo sperimentale fu, con poche differenze, quello descritto da Hacken (1).

Le leghe erano preparate secondo le prescrizioni di Kurnakow (2) e i fili furono dapprima ottenuti aspirando le leghe fuse in un capillare mediante una pompa. Senonchè, dopo si osservò che quelli trafilati, non danno una differenza sensibile nel valore della forza termoelettrica. Questo è evidentemente connesso colla struttura della fase β in quistione.

(1) Ann. der Phys. XXXII, 29 (1910); Cfr. Bernoulli. Ibid. XXXIII, 696 (1910).

(2) Z. Anorg. Ch. 52, 432.

La legge di Babo, se le leghe di piombo e tallio che consideriamo sono soluzioni solide, non è dunque verificata, soltanto perchè nella formula di Schenck bisogna cambiare il segno. Questo risultato dell'esperienza è però la conferma di certe considerazioni teoriche che si possono fare ammettendo l'ipotesi dei quanti di energia.

Bernoulli [1] ha esteso recentemente ai fenomeni termoelettrici le formole di Einstein-Planck e di Nernst-Lindemann, ed è arrivato ad una relazione approssimata la quale dà la forza termoelettrica che si sviluppa alla saldatura fra due metalli A, B, per la differenza di un grado:

$$\varepsilon_{A,B} = K \ln \frac{\nu_A}{\nu_B} \qquad (1)$$

dove K è una costante, ν_A, ν_B la frequenze atomiche dei due metalli. Dalla formola di Lindemann

$$\nu = 2{,}8 \cdot 10^{12} \sqrt{\frac{T_t}{m v^{2/3}}} \qquad (2)$$

si ricava che le frequenze atomiche dei due metalli stanno fra di loro come le radici delle temperature assolute di fusione qualora si ponga

$$m_A = m_B$$
$$\nu_A = \nu_B$$

Questa ipotesi è approssimativamente verificata quando A sia una soluzione solida diluita nel solvente B. Allora ν_A rappresenterebbe la frequenza atomica media della lega. Naturalmente ciò ha un significato puramente aritmetico.

Dalla formola di Einstein:

$$\frac{\nu_A}{\nu_B} = \left(\frac{M_B^2 \ \rho_B^2}{M_A^2 \ \rho_A^2}\right)^2 \frac{x_B}{x_A}$$

nella quale le M rappresentano i pesi molecolari, le ρ la densità, e le x il coefficente di compressibilità, quando

$$M_B = M_A \,,$$
$$\rho_B = \rho_A \,,$$

si ricava

$$\left(\frac{\nu_A}{\nu_B}\right)^2 = \frac{x_B}{x_A} .$$

[1] Zeit. für Elektr. XVII, 689.

Si ha dunque dalla ([1]), per una soluzione solida diluita,

$$\varepsilon = K \ln \frac{T'_f}{T_f}$$

essendo T'_f, T_f la temperatura di fusione (in gradi assoluti) della lega e del solvente puro.

Nella (3), ε ha il segno che le è assegnato nella teoria di Schenck, e si trova, per le leghe studiate da Bernoulli $T'_f > T_f$.

Nel nostro caso

$$T'_f > T_f$$

e quindi

$$\varepsilon > 0 .$$

Anche per questo riguardo, si conservano dunque le proprietà di soluzione solida.

2. La lega di piombo e tallio, la cui composizione corrisponde al punto massimo nella curva di fusione (35 % di piombo) era stata ritenuta da *Lewkonja* ([1]) costituita di un composto definito dalla formula

$$PbTl_2$$

Questo dovrebbe formare delle soluzioni solide coll'eccesso dei componenti.

Se l'esistenza di questo composto fosse reale, si dovrebbe trovare una variazione di volume nella sua formazione di componenti puri.

Ho determinato perciò il volume specifico, affine di vedere se esso è calcolabile colla regola del miscuglio.

Le misure mi dettero i seguenti risultati:

Volume specifico
0,08559
0,08561
0,08562
0,08558
0,08560
0,08561
0,08559

Media 0,08560.

([1]) Zeit. für anorg. ch., 52, 452.

Per il Tallio e per il Piombo adoperato sono da assumersi rispettivamente i valori

0,08790

0,08438

e dunque, colla regola del miscuglio si calcola

0,08561

Il calore specifico è pure calcolabile colla regola del miscuglio. Col calorimetro a toluolo, già usato per altre miscele del genere [1], tra 0° e 25° ($\pm$ 0,1°), si ottennero i seguenti valori:

Piombo	0.0307	(media di 6 determinazioni)
Tallio	0,0310	(» 8 »)
Lega (35 °/₀ Pb)	0,0306	(» 10 »)

Colla regola del miscuglio, dai primi due valori medi, si calcola

0,0309.

La differenza tra il valore calcolato e quello trovato sta nei limiti degli errori sperimentali. D'altra parte, anche la teoria moderna dei calori specifici fa comprendere come questa differenza debba essere molto piccola, o, per lo meno, non apprezzabile sensibilmente.

Infatti, conservandosi, nella lega, il volume atomico di ciascun componente, risulta subito dalla (2)

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'_f}{T_f}} ,$$

intendendo indicare con ν' la *frequenza atomica* del metallo nella lega, con ν la frequenza atomica del metallo allo stato libero e con T_f, T'_f la temperatura assoluta di fusione del metallo e della lega.

Per una differenza tra T'_f e T_f relativamente piccola, come quella che si riscontra nel nostro caso, il valore numerico di ν e di ν' non è sensibilmente differente, e conseguentemente, non riesce molto diverso, da quello calcolato colla regola del miscuglio, il calore specifico della lega. Si ha, per esempio, colla formola di Nernst-Lindemann [2]:

[1] Gazz. chim. it. XLIV, (1914) I, 651.

[2] Cv, Cp rappesentano rispettivamente i calori atomici a volume e a pressione costante.

$$C_v = \frac{3}{2} R = \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right] [\beta = 4{,}865.10^{-11},\ R = 1{,}985\cdot$$

$$C_p = C_v + A C_p^2 \frac{T}{T_f} \quad [A = 0{,}0214]$$

per $T = 285$, i valori:

	T_f	ν	C_v	C_p	Cal. specif. a press. cost.
Pb	600	$1{,}8.10^{12}$	5,930	6,339	0,0306
Tl	575	$1{,}4.10^{12}$	5,940	6,371	0,0312

Lega 35 % Pb	T'_f	ν'	C'_v	C'_p	Cal. specif. a press. cost.
Pb	646,7	$1{,}87.10^{12}$	5,926	6,300	0,0307
Tl	646,7	$1{,}48.10^{12}$	5,935	6,311	

Ad ogni modo, l'aumento del calore specifico previsto dalla teoria, anche se l'esperienza, per l'incertezza dei dati, non riesce a constatarlo, permette di dedurre, a priori, in base ad un principio generale stabilito da Tammann (1), la esotermicità della lega. E sperimentalmente, questa proprietà è riconfermata in modo non dubbio.

In un vaso di Dewar della capacità di un litro, si versavano 150 cc. di una soluzione di bromo nel bromuro di potassio di concentrazione e calore specifico noto. Il vaso era munito di un tappo di legno, a perfetta tenuta, ricoperto internamente di paraffina o di altra sostanza non attaccabile dai vapori di bromo. Il tappo era munito di tre fori attraverso ai quali, a perfetta tenuta, passavano: un termometro Beckmann diviso in $\frac{1}{100}$ di grado; un agitatore in vetro mosso con velocità costante da un motorino elettrico; un tubetto di vetro con tappo smerigliato per il quale s'introduceva una volta la lega e una volta i metalli liberi.

Per eseguire rapidamente e senza sensibili errori questa operazione, si introduceva nel tubetto saldato sul tappo di legno un altro tubetto con un fondo mobile pure di vetro fatto a pestello. Questo veniva pesato colla lega e ripesato dopo averlo vuotato più rapidamente che fosse possibile nel vaso calorimetrico.

(1) Krystallisieren und Schmelzen, pag. 25.

Per la determinazione dell'effetto termico si seguirono le norme generali della calorimetria di precisione.

La seguente tabella dà i risultati ottenuti:

(L'equivalente in acqua per gli accessori e per la soluzione era di 224 calorie).

Piombo

Peso in grammi	Diff. di temp.	Eff. termico atomico
0,3057	0°,36	39424

Tallio

Peso in grammi	Diff. di temp.	Eff. term. atomico
0,3099	0°,365	53760

Lega (35 °/$_0$ Pb)

Peso in grammi	Diff. di temp.	Effetto term. molecol.
0,3816	0°,39	140672
0,3866	0°,393	140000

Dunque il calore di formazione della lega è di 6608 calorie.

Questo fatto, che può essere previsto, a priori, per le considerazioni che furono esposte più sopra, è notevole nei riguardi della quistione dell'esistenza dei composti di composizione variabile. Effettivamente, una soluzione solida che si forma con sviluppo di calore fa pensare che fra solvente e soluto si manifesti un'affinità chimica la quale permette dunque che prendano origine composti le cui proprietà variano in modo continuo, come quelle delle soluzioni. Il problema, la cui soluzione dipende un poco dalla definizione che noi diamo d'individuo chimico, potrebbe essere studiato col generalizzare la formola di Walden ed estendendo una ricerca che recentemente ha fatto Tammann (1) per decidere sulla racemia o pseudoracemia della a- e l-carvossima studiata da Adriani (2).

Genova — Istituto di chimica generale della R. Università.

(1) Zeit. für phys. Ch. *87*, (1914), 357.
(2) Zeit. für phys. Ch. *33*, (1900), 468.

Sulla termochimica dei composti di rame e alluminio

Nota di LUIGI ROLLA.

(Giunta il 4 novembre 1914).

1. Le determinazioni dei calori specifici di parecchi composti tra metalli eseguite nel Laboratorio del *Tammann* a Gottinga da *Schimpff* [1] prima e da *Schübel* [2] poi, sembrano dimostrare che le deviazioni dalla legge di *Neumann* e *Kopp* non si possono attribuire nè al calore di formazione nè alla posizione del composto sulla curva di fusione.

I composti che prendono origine nelle leghe di alluminio e rame sono, a questo proposito. assai interessanti. Si trovano, per esempio, per i calori specifici veri, i seguenti valori [3]:

Calore molecolare		— 150°	— 100°	0°	100°	200°	300°	400°	500°
Cu_3Al	osservato	16,28	19,08	22,60	23,82	24,73	25,43	26,26	27,46
	calcolato	16,58	19,48	23,00	23,98	24,76	25,52	26,07	26.71
	differenza	— 0,30	— 0,40	— 0,60	— 0,16	— 0,03	— 0,09	+ 0,19	+ 0,75
	°/₀	— 1,8	— 2,0	— 1,7	— 0,7	— 0,1	— 0.04	+ 0,7	+ 2,8
$CuAl$	osservato	7,58	9.10	11,10	11.88	12 36	12,82	13.32	—
	calcolato	8,00	9,52	11,42	12.02	12.48	12,88	13,15	—
	differenza	— 0,42	— 0,42	— 0,23	— 0.14	— 0,12	— 0,06	+ 0,17	—
	°/₀	— 5,2	— 4,4	— 2,8	— 1,1	— 1,0	— 0,5	+ 1,3	—
$CuAl_2$	osservato	11,70	14,07	17,04	17,98	18,67	19,20	19,61	19,92
	calcolato	11,71	14,07	17,05	18,06	18,82	19.44	19,84	20,27
	differenza	— 0,01	0	— 0,08	— 0,08	— 0,08	— 0,24	— 0,23	— 0.35
	°/₀	— 0,1	0	— 0,1	— 0,4	— 0.8	— 1,2	— 1,1	— 1,7

Mediante la formola di Lindemann:

$$\nu = 2,8.10^{12} \sqrt{\frac{T_f}{m v^{2/3}}} \qquad (1)$$

che dà la *frequenza atomica* ν di un elemento in funzione della temperatura assoluta di fusione T_f, del peso atomico m e del volume

[1] Zeit. für physik. Ch., 71, 288 (1910).
[2] Zeit. anorg. Ch., 87, 81.
[3] Schübel, loc. cit., pag. 107.

atomico v, si possono calcolare i calori specifici valendosi della relazione stabilita da *Einstein* e generalizzata da *Nernst*.

Nel caso di un composto binario, quando si indichi con ν', T'_f, v' rispettivamente la frequenza, la temperatura assoluta di fusione e il volume atomico dell'elemento in combinazione, si ha, dalla (1),

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'_f}{T_f}} \sqrt[3]{\frac{v}{v'}} \qquad (2)$$

Per le soluzioni solide metalliche, per le quali si può ammettere che il volume specifico, segua la regola del miscuglio, la (2) si riduce alla relazione semplicissima

$$\frac{\nu'}{\nu} = \sqrt{\frac{T'_f}{T_f}} \qquad (3)$$

essendo T'_f il punto di fusione della lega, in gradi assoluti.

Per avere un criterio approssimativo nell'apprezzare l'influenza del fattore

$$\sqrt[3]{\frac{v}{v'}}$$

nella (2), per quanto riguarda le leghe di rame e di alluminio costituito da composti definiti, ho eseguito delle misure di volume specifico. Da queste risultò chiaramente che tutti e tre i composti tra rame e alluminio si formano con diminuzione di volume dei componenti solidi. La deviazione dalla regola del miscuglio ê assai notevole.

Che si possa arrivare a conclusioni analoghe a quelle cui giunge l'analisi termica, studiando la variazione del volume specifico colla composizione di una lega binaria, è stato provato con numerose esperienze da *Maey* (1). Però il metodo può dar luogo ad incertezze dovute al fatto che, nella fusione, la lega può riuscire non del tutto omogenea riguardo ai cristalliti di cui è costituita e che una preparazione meccanica per renderla tale provocherebbe delle deformazioni che potrebbero essere la causa delle variazioni di volume osservate (2).

(1) Zeit. für physik. Ch. *29*, 119 (1899); *38*, 292 (1901).
(2) Cfr. Tammann, Metallographie; Voss, Leipzig, 1914, 307.

Ad ogni modo, in generale, l'andamento del volume specifico al variare della composizione è netto e ben determinato nelle leghe similmente costituite. Quanto al sistema Cu — Al. esso fu già studiato dal *Bell* per concentrazioni piccole di alluminio (fino al 10 %). Questo Autore trovò :

% Al	Peso specifico
3	8,691
4	8,621
5	8,369
10	7,689

Le mie misure ebbero per risultato numeri seguenti :

Lega		Peso specifico	Vol. spec. (media)
Cu %	69,88	5,2851 5;2853 5,2814	0,1892
Cu %	53,79	4,3418 4,3478 4,3458	0,2301
Cu %	87,51	7,1863 7,2339 7,1749 7,2066	0.1405

I valori calcolati colla regola del miscuglio sono rispettivamente

Cu Al :	0;1949
$Cu\,Al_2$:	0,2392
$Cu_3\,Al$:	0,1464

quando si ponga come volume specifico del rame 0,1121 e dell' alluminio 0,3871.

L'analisi delle leghe veniva fatta sciogliendole in acido cloridrico e dosando il rame come Cu_2S in crogiolo di Rose.

I numeri erano calcolati in base ai risultati ottenuti, riportati nella Tabella, che rappresentavano ciascuno la media di almeno tre determinazioni.

Le differenze tra i valori calcolati e quelli trovati sono dunque rispettivamente

— 2,9 %
— 3,8 »
— 4,0 »

La contrazione che accompagna la formazione dei composti di rame e alluminio dagli elementi indica che l'influenza dei secondo fattore nel secondo membro della (2) non è affatto trascurabile, e che dunque, dalle temperature di fusione non si può senz'altro calcolare il loro calore molecolare. Quanto alla risoluzione quantitativa del problema, essa non si può evidentemente raggiungere perchè la esperienza non ci permette di determinare il valore assoluto del volume specifico di ciascuno dei componenti nelle leghe.

2. Per ricercare se alcuna relazione potesse trovarsi anche tra il calore di formazione e le deviazioni alla legge di Neumann e Kopp, ho determinato il calore di formazione dei tre composti di rame e alluminio. Adoperavo un vaso calorimetrico in vetro della capacità di circa quattro litri, e in una grossa provetta, munita di tappo smerigliato facevo avvenire la formazione del brumuro di rame e di alluminio. versando prima i metalli allo stato libero e poi le leghe, in una soluzione di bromo nel bromuro di potassio. La differenza dell'effetto termico ottenuto, permetteva di dedurre il calore di formazione della lega. Della soluzione di bromo nel bromuro di potassio si determinò il calore specifico, e ogni volta se ne pesava una quantità eguale per ridurre al minimo gli errori dovuti al calore di solubilità dei bromuri di rame e di alluminio. La provetta era legata saldamente all'agitatore, in rame, mosso meccanicamente. L'introduzione dei metalli e delle leghe, polverizzate e stacciate in modo da avere in tutti dei granuli della stessa finezza, veniva eseguita rapidamente con una provettina a fondo mobile: il termometro era diviso in centesimi di grado.

La seguente Tabella riassume i risultati ottenuti :

Alluminio

Peso	Δt^0	E	Calore di formaz. in kgr. cai.
0,2174	0,685	1422,06	177.28
0,4150	1,28	2658,40	173,6
			Media = 175,44

Rame

Peso	Δt	E	Calore di formaz. in kgr. cai.
0,6141	0,18	373,68	38,700
0,5228	0,15	311,63	37,900
			Media = 38,3

Al Cu

Peso	Δt	E	Calore di formaz. in kgr. cai.
0,5990	0,57	1183,8	179,09
0,5976	0,56	1162,6	176.4
0,4640	0,465	965,75	188,7
			Media = 181,36

Cu Al_2

Peso	Δt	E	Calore di formaz. in kgr. cai.
0,3562	0,533	1106,98	366,09
0,3610	0,540	1121,04	365,7
			Media = 365,89

Cu_3 Al

Peso	Δt	E	Calore di formaz. in kgr. cai.
0,5164	0,345	716,53	302,34
0,5191	0,35	726,60	305,0
			Media = 303,67

In questa Tabella, Δt significa la differenza di temperatura, corretta, osservata; E, l'effetto termico totale in piccole calorie.

Dall'ultima colonna si deduce che il calore di formazione delle tre leghe considerate è rispettivamente per kgr. mol.:

Cu Al : + 32,38 grandi calorie
Cu Al_2 : + 23,29 » »
Cu_3 Al : — 13,33 » »

La più esotermica è anche quella che si forma con minore contrazione: ad ogni modo una relazione che leghi il calore di formazione alla deviazione dalla legge di Neumann e Kopp, non sembra esistere

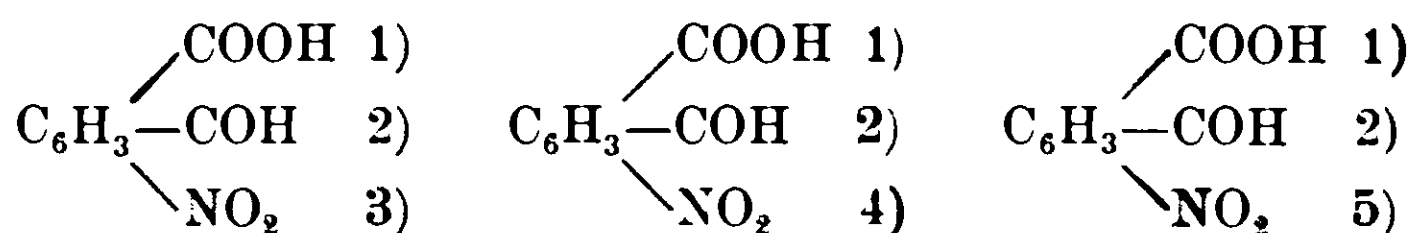
Genova, Istituto Chimico della R. Università.

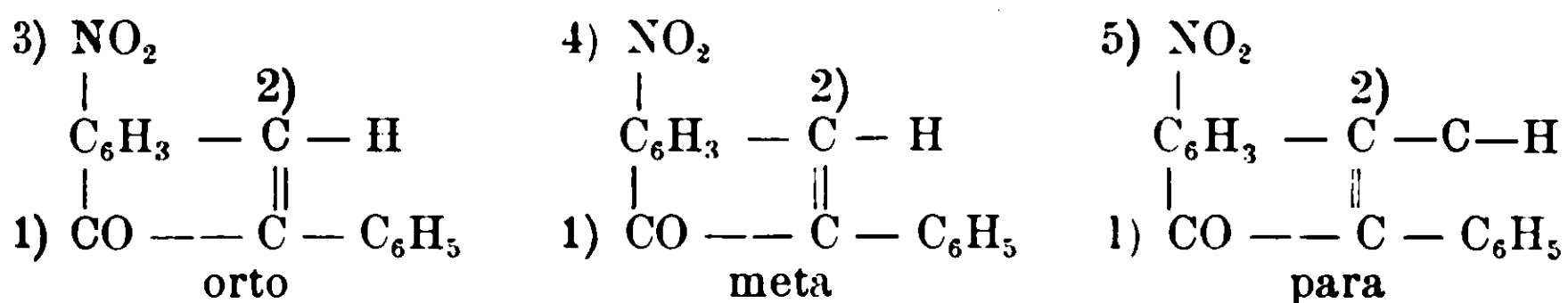
Sulla costituzione del fenilortonitroindone e sui prodotti di scissione.

Nota di M. BAKUNIN e T. ANGRISANI.

(Giunta il 23 dicembre 1914).

Dalle ricerche compiute ([1]) sui tre fenilnitroindoni: orto, meta e para con l'ozono è risultato che ossidandosi ed idratandosi si trasformano in acido benzoico e rispettivamente in uno dei tre acidi aldeide–nitro–benzoici

$$C_6H_3\begin{cases} COOH & 1) \\ COH & 2) \\ NO_2 & 3) \end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases} COOH & 1) \\ COH & 2) \\ NO_2 & 4) \end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases} COOH & 1) \\ COH & 2) \\ NO_2 & 5) \end{cases}$$

Le formole di costituzione dei tre fenilnitroindoni sono di conseguenza le seguenti:

$$\begin{array}{lll} 3)\ NO_2 & & \\ \quad\ | & 2) & \\ \ \ C_6H_3 & - \overset{}{C} - H & \\ \quad\ | & \ \ \| & \\ 1)\ CO & - \ C - C_6H_5 & \\ & \text{orto} & \end{array} \qquad \begin{array}{lll} 4)\ NO_2 & & \\ \quad\ | & 2) & \\ \ \ C_6H_3 & - C - H & \\ \quad\ | & \ \ \| & \\ 1)\ CO & - \ C - C_6H_5 & \\ & \text{meta} & \end{array} \qquad \begin{array}{lll} 5)\ NO_2 & & \\ \quad\ | & 2) & \\ \ \ C_6H_3 & - C - C - H & \\ \quad\ | & \ \ \| & \\ 1)\ CO & - \ C - C_6H_5 & \\ & \text{para} & \end{array}$$

Dal paragone delle tre formule si constata che nella chiusura dell'anello per l'eliminazione di H_2O tra il gruppo COOH ed il fenilico negli acidi fenilnitrocinnamici, il gruppo CO va a sostituirsi sempre in posizione orto rispetto uno dei C del gruppo etilenico qualunque sia la posizione dell' NO_2.

La posizione occupata dal CO essendo indipendente dal sostituente NO_2, è probabile che anche negli altri indoni noti essa sia la orto rispetto al C del gruppo etilenico.

Dei tre fenilnitroindoni uno solo l'orto ha dato in quantità non scarsa un ozonide solido cristallizzabile, con un p. di f. netto e facilmente isolabile, invece per gli altri pare che l'ozonide si scinda in massima parte durante l'ozonizzazione e le porzioni, che per il loro comportamento e la loro composizione devono essere ritenuti ozonidi, erano sempre o sciropposi o semisolidi e facilmente decomponibili pel calore.

([1]) R. Acc. sc. fis. e mat., Rend. 1911, 1912; Gazz. chim. ital. 1914.

E' probabile che sulla stabilità influenzi la posizione dell' NO_2, ma è anche da ricordarsi che la solubilità a freddo in $CHCl_3$ dei fenilnitroindoni meta e para assai scarsa, a differenza di quella dell'orto, ci ha sempre obbligati a fare agire l'ozono sul prodotto in sospensione donde l'azione progressiva ossidante e disaggregante su piccole quantità disciolte deve essere di una intensità maggiore.

I prodotti sciropposi derivanti dal f. n. indone meta e para sembrano in buona parte essere costituiti da ozonidi.

Anche nell'ozonizzazione dell'isomero orto il prodotto sciropposo solubile in benzolo e precipitabile con etere di petrolio non manca e dalle miscele di benzolo ed etere di petrolio si separano per lenta evaporazione delle particelle solide con p. di f. tra 100° e 150° non libere da sostanza sciropposa.

Parrebbe quasi che l'ozonide tenda a separarsi.

Le percentuali in C ed H delle porzioni sciroppose raggiungono il 60 % ed il 3 % cioè dati, che rispondono a quelli richiesti dall'ozonide.

Scissione dell'ozonide orto.

Per azione dell'acqua, dell'alcool, del carbonato sodico l'ozonide orto ed i supposti meta e para si trasformano in acido benzoico ed acidi aldeidc-nitro-benzoici e derivati.

Bollito invece l'orto con idrato baritico si ebbe una soluzione alcalina, che precipitata con acido cloridrico lasciava separare un prodotto fondente a 137° [1].

La prima volta per aver operato con piccole quantità di ozonide non si potette giungere a sicure conclusioni.

Ripresone lo studio la natura del prodotto di scissione è stata determinata.

Si è prima di tutto constatato che sia la sostanza precipitata con acido cloridrico, sia quella ricavata per ulteriore evaporazione delle acque m. cloridriche aveva di solito lo stesso punto di fusione, solo talvolta quest'ultima era mescolata a piccole quantità di acido benzoico e di acido 3-nitro-2-aldeidebenzoico.

Il p. di f. del nuovo corpo s'innalza a 138-9°: esso si riottenne

[1] R. Acc. sc. f. e mat., Rend. 1911.

inalterato da diversi solventi, dall'acqua, dall'alcool, dal benzolo, dall'ac. acetico; seccato a stufa e analizzato dette:

I. Per gr. 0,2230 di sost. gr. 0,4760 di CO_2 e gr. 0,0849 di H_2O.

II. Per gr. 0.1783 di sost. gr. 0,3809 di CO_2 e gr. 0,0664 di H_2O,

e per cento

	I	II
C	58,21	58,26
H	4,23	4,13.

La soluzione acquosa di questo corpo ha reazione acida, neutralizzata a caldo con Ba $(OH)_2$ e saturata con CO_2 lasciò depositare per raffreddamento una sostanza cristallizzata in aghi splendenti, che raccolta e senza ulteriore purificazione analizzata dette:

Per gr. 0,2002 di sost. perdita in peso a 130° gr. 0,0260 e $BaSO_2$ gr. 0 0882, e per cento

H_2O	Ba anidro	Ba idrato
12,98	29,74	25,91

Per gr. $[C_6H_4(NO_2)COO]_2Ba + 4H_2O$

H_2O	Ba anidro	Ba idrato
13,30	29,21	25,32

Questo medesimo sale sciolto in acqua lascia precipitare con HCl acido metanitrobenzoico f. a 140-1°, come fu controllato.

Si tratta quindi del sale baritico dell'acido metanitrobenzoico.

Le acque madri baritiche, dalle quali, come si è detto, si separava il metanitrocinnamato baritico, furono acidificate ed evaporate a secco; con etere di petrolio si estrasse dal residuo acido benzoico.

Da tutti i dati analitici e dal comportamento del corpo f. a 139° risultava trattarsi di un unione equimolecolare di acido benzoico ed acido metanitrobenzoico per la quale la teoria vuole

$$C = 58,1 \qquad H = 3,8$$

Sciolti in tale rapporto questi due componenti in varii solventi si ebbe cristallizzata dagli stessi una sostanza che risponde ai caratteri di quella ottenuta dalla decomposizione dell'ozonide con barite per aspetto, per punto di fusione, per comportamento coi solventi.

Per combustione si ebbe:

Da gr. 0,2404 gr. 0,5103 di CO_2 e gr. 0,0799 di H_2O

$$C = 57,86 \qquad H = 3,7$$

Evidentemente l'azione della barite determina una scissione più profonda dell'ozonide in acido metanitrobenzoico, acido benzoico ed acido formico, ciò che conferma la formula già stabilita.

Unione equimolecolare di acido metanitrobenzoico.

Questa unione equimolecolare non è da considerarsi come una semplice mescolanza, perchè mutano le proprietà dei costituenti, muta il p. di fusione superiore a quello dell'acido benzoico, muta il coefficiente di solubilità. L'etere di petrolio non estrae acido benzoico, ma poca quantità del nuovo prodotto; negli altri solventi la solubilità può considerarsi sempre superiore all'acido metanitrobenzoico. Il corpo tende a cristallizzare in ciuffi di aghi setosi dall'acqua, quasi porcellanici dall'alcool; dal benzolo, dall'etere di petrolio apparentemente l'abito cristallino è assai simile a quello dell'acido metanitrobenzoico, ma la mancanza di cristalli misurabili non permette nulla dire di preciso a riguardo.

É dissociato il composto in soluzione? Trasformato in sale baritico si separa dalla soluzione il sale baritico meno solubile del meta nitrobenzoico, restando in soluzione quello dell'acido benzoico, questo comportamento fa supporre che per lo meno il sale sia dissociato, ma per cercare di rispondere alla domanda si sono eseguite determinazioni crioscopiche,

Determinazioni crioscopiche.

Il Benzolo, come è noto, si comporta in modo anomale sia con l'acido benzoico, sia col metanitrobenzoico come risulta dalle ricerche del Beckmann dell'Ostwald, del Paternò ecc.

Si esclude debba quest'anomalia attribuirsi a soluzioni solide, essendo con maggiore probabilità dovuta al potere non sufficientemente dissociante del solvente.

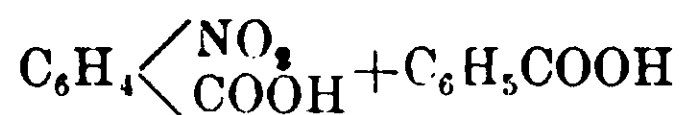
Nell'acido acetico l'abbassamento molecolare di questi corpi è normale, come normale per la maggior parte dei corpi è nel veratrolo [1].

Si sono sperimentati col nuovo composto i tre solventi:

(1) Paternò, Gazz. Chim. 1896 b.

conc.	ab.	Benzolo c. di ab.	T=49 p. m. t.
0,904	0,19	0,21	233
0,943	0.21	0,22	222
1,018	0,21	0.207	237
1.182	0,24	0,203	242
1,771	0,37	0,209	234
		Acido acetico	T=39
1,172	0,33	0,28	139
1,420	0,39	0,27	144
		Veratrolo	T=64
1,269	0,62	0.49	133
2,491	1,04	0,41	156

Il peso molecolare di un composto della formola

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\COOH\end{matrix}\right. + C_6H_5COOH$$

è 289.

I dati avuti in benzolo si avvicinano a questa cifra, e se si ammette che il potere dissociante di tale solvente è minimo, potrebbe ammettersi che tale composto resti quasi non dissociato nel benzolo.

Nell'acido acetico e nel veratrolo il peso molecolare trovato metà circa del calcolato, ci deve indurre a credere che il composto sia dissociato in questi solventi.

Tale composto ricorda i complessi molecolari che si hanno per l'acido picrico ([1]) con sostanze di differente funzione chimica, complessi che in soluzione sono scissi nei componenti.

Per l'acido benzoico a proposito delle ricerche fatte sulle soluzioni solide dal Garelli ([2]) è considerato il caso di una soluzione di acido benzoico ed acido salicilico con antracene e difenilamina. Risulta da esse che l'acido salicilico cristallizza con l'acido benzoico. Solo dato l'eccesso di acido benzoico non si può nulla argomentare sul rapporto del complesso molecolare, che in quel caso potrebbe formarsi e quindi sulla natura dello stesso. Sono anche da ricor-

([1]) Gazz. Chim. 1898 b, 71.
([2]) Gazz. Chim. 1896 a, 60.

darsi le ricerche fatte dal Hollemann [1] sulla separazione dei tre ac. isomeri nitrobenzoici. L'A. ha osservato che l'Orto ed il Meta hanno un comportamento caratteristico così da far pensare a qualche unione degli stessi alla quale sarebbe dovuta la tendenza di quegli acidi a separarsi riuniti e la necessità di ricorrere ai sali baritici e ad altri mezzi per isolarli; l'aumento di solubilità delle loro mescolanze, in disaccordo colla teoria del Nernst sui composti con jone in comune; l'influenza che una soluzione acquosa satura di M. esercita sulla cristallizzazione dell'O. e viceversa; la mutazione di proprietà tra le mescolanze primitive O+M e le sostanze che si riottengono per precipitazione o cristallizzazione dalle loro soluzioni.

Perchè ogni dubbio fosse eliminato sulla esistenza del composto tra acido benzoico ed acido nitro-benzoico si ricorse all'analisi termica.

Dobbiamo queste determinazioni alla cortese collaborazione del Dr. Quercigh, che con successo ha già applicato in altri campi questo metodo.

I due acidi da soli e le loro miscele a varie concentrazioni, furono poste in provette di vetro immerse in un bagno di paraffina, che si portava gradatamente fino ad una temperatura di poco superiore a quella della completa fusione della sostanza esaminata.

Lasciando raffreddare con lentezza il bagno si osservarono ad intervalli regolari di tempo (di 10 in 10 secondi) le temperature segnate da un termometro situato nella sostanza fusa contenuta nella provetta, in modo da costruire così le curve tempo-temperatura per ogni singola miscela.

Da queste curve si dedusse il diagramma temperatura-concentrazione rappresentato dalla figura 1.

I punti in cui sulle curve tempo-temperatura si osserva il rallentamento corrispondente alla cristallizzazione di uno dei componenti e l'arresto corrispondente alla cristallizzazione eutectica sono riportati nella tabella I della quale la figura I è la rappresentazione grafica.

Da entrambe risulta evidente la formazione di un composto equimolecolare fra i componenti, che fonde inalterato a 139° e forma, fino a determinata concentrazione da una parte e dall'altra cioè tanto

(1) Rec. trav. ch. Pays Bas, 17.

con l'ac. benzoico, quanto col metanitrobenzoico, delle miscele eutectiche i cui punti d'inizio di cristallizzazione stanno lungo le curve CE e CE'.

I componenti puri, che fondono, nelle condizioni sperimentali adottate, rispettivamente alla temperatura di 120° (ac. benzoico) 141°5 (acido metanitrobenzoico) alla loro volta subiscono abbassamento graduale del loro punto di cristallizzazione, per aggiunta del composto, lungo le due curve AE' e BE.

I punti E ed E' rappresentano le concentrazioni dei due eutectici: ac. benzoico+composto e composto+ ac. metanitrobenzoico; il primo giace alla concentrazione del 20 °/₀ molecolari di acido benzoico, il secondo al 12 °/₀ circa di acido benzoico. Le linee MN e PQ sono il luogo delle temperature, a cui avvengono le cristallizzazioni eutectiche.

La curva della cristallizzazione primaria AE'CEB avendo un massimo in C e due minimi in E ed E', senza che, come prova la presenza degli arresti eutectici, si possa sospettare la formazione di soluzioni solide, dimostra senz'altro l'esistenza del composto equimolecolare menzionato.

Da queste ricerche termiche risalta molto evidentemente che esso è abbastanza stabile ad elevata temperatura e che si può ottenere per semplice fusione dei componenti nelle quantità richieste dai singoli pesi molecolari.

Con ogni probabilità la concorde applicazione dei metodi analitici e sintetici usati per l'unione dell'acido benzoico e acido metanitrobenzoico, ad unioni di acido benzoico con derivati dello stesso o di derivati tra loro ci permetterà di giungere ad interessanti conclusioni e di stabilire la vera natura di tali complessi molecolari.

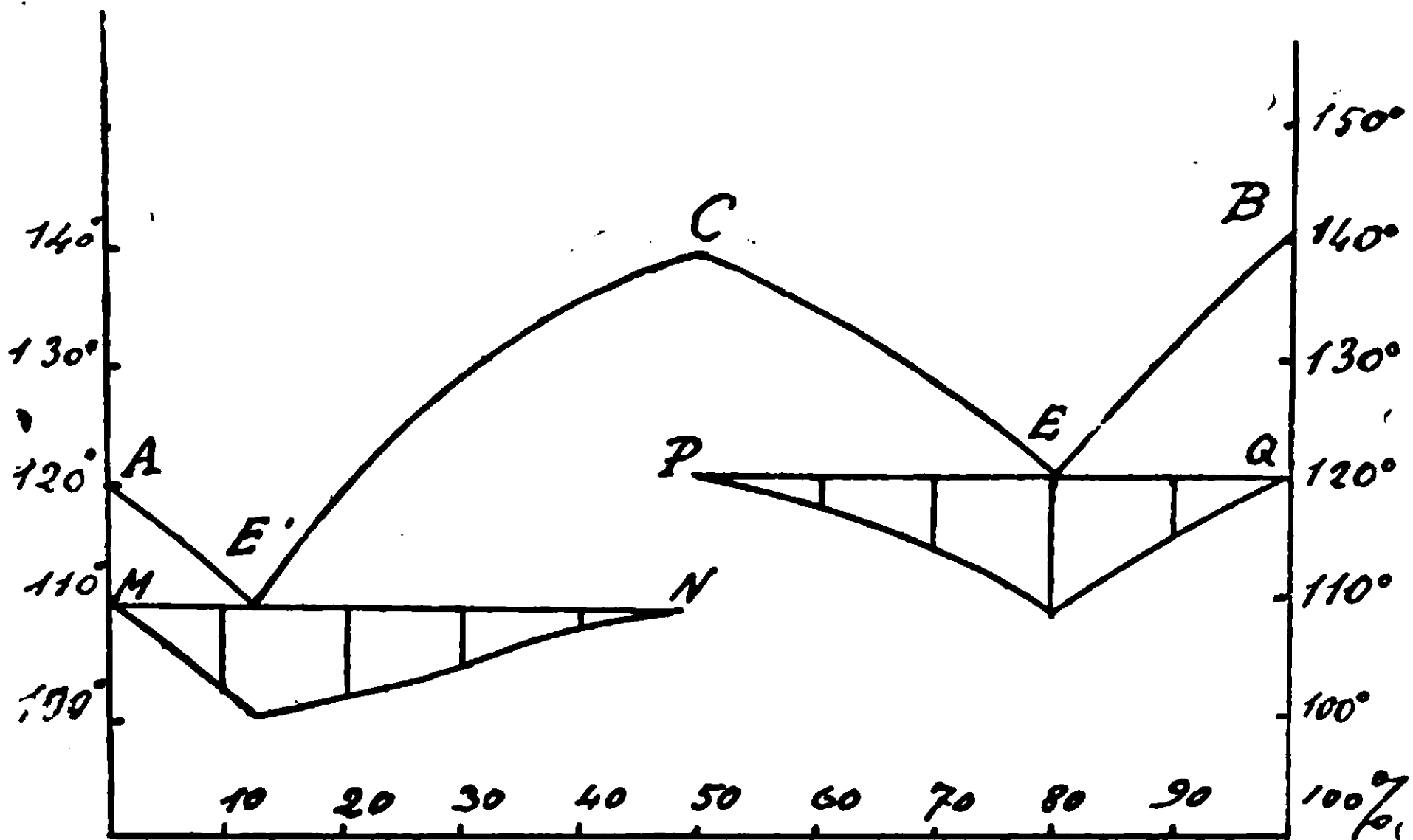



TABELLA I.

N.	% molecolari		Temperatura del principio della cristallizzaz.	Temperatura eutectica	Durata dell'arresto eutectico in m. per gr.10 di sostanza
	Ac. benzoico	Ac. M. nitro-benzoico			
1	100	0	120°	—	—
2	90	10	111 ,5	109°	270
3	80	20	118°	109	250
4	70	30	127°	109	160
5	60	40	135°,5	110	60
6	50	50	139°	—	—
7	40	60	134°,5	120	50
8	30	70	128°,5	120	170
9	20	80	120°	120	350
10	10	90	131°,5	120	150
11	0	100	141°,5	—	—

Napoli — Istituto Chimico R. Università, Istituto di Chimica Organica R. Politecnico.

La 4-4' difenilsemicarbazide come reattivo per la ricerca dei derivati carbonilici [1].

Nota di B. TOSCHI e A. ANGIOLANI.

(Giunta il 19 gennaio 1915).

In una nota precedente [2] uno di noi ha preparato la 4-4' difenilsemicarbazide $(C_6H_5)_2N.CO.NH.NH_2$.

Studiando ulteriormente le proprietà di questa sostanza, ci siamo convinti che essa costituisce un ottimo reattivo per la ricerca dei derivati carbonilici, e che in molti casi è da preferirsi alla semicarbazide non sostituita.

Le ragioni di questa preferenza, sono in primo luogo la facile preparazione e la grande stabilità della nuova base. Essa si ottiene infatti con rendimento quasi quantitativo [3] mescolando semplicemente soluzioni alcooliche ed equimolecolari di cloruro di difenilurea (che si trova in commercio) e di idrato di idrazina. La 4-4' difenilsemicarbazide che si separa in bellissimi cristalli, è stabilissima all'aria e alla luce.

Invece la semicarbazide non sostituita, è instabile e non si può conservare perchè tende a scindersi in idrazodicarbonamide:

$$NH_2 . CO . NH . NH . CO . NH_2$$

e idrazina [4]; perciò si trova in commercio e si impiega usualmente solo il suo cloridrato, dal quale è poi scomodo ricavare la base quando debba adoperarsi libera.

Un secondo motivo di preferenza della difenilsemicarbazide è dato dal fatto che i difenilsemicarbazoni sono assai meno solubili dei corrispondenti semicarbazoni, e più facilmente purificabili.

Infine un terzo vantaggio che presenta la nuova base sulla semicarbazide, lo abbiamo trovato sulla grande prontezza con cui quella reagisce.

Anche quando la semicarbazide si lega con lentezza, come ad

(1) Questa sostanza sarà preparata o messa in commercio dalla ditta Carlo Erba di Milano.

(2) Gazz. chim. ital., *44*, I, 443.

(3) Loc. cit.

(4) Curtius e Heidenreich, J. pr. (2), *52*, 466.

esempio con l'acetone (1), con l'aldeide salicilica (2), con alcuni zuccheri (3), col benzofenone (4) per cui occorre un intervallo di tempo che da alcune ore può andare fino a parecchi giorni, la difenilsemicarbazide reagisce sempre nel corso di pochi minuti.

In questa nota noi esponiamo i risultati ottenuti condensando la base con numerose aldeidi e chetoni della serie grassa, aromatica, idroaromatica ecc.

I difenilsemicarbazoni dei composti carbonilici grassi, si preparano generalmente adoperando, anzichè la base libera, il suo cloridrato. Ad una soluzione acquosa di cloridrato di difenilsemicarbazide, si aggiunge la quantità calcolata dell'aldeide o del chetone in soluzione acquosa od acquoso-alcoolica, e poi acetato sodico nella proporzione voluta; precipita così il difenilsemicarbazone allo stato cristallino. Questi difenilsemicarbazoni della serie grassa sono assai poco solubili nell'acqua; hanno talora carattere basico e si sciolgono a freddo negli acidi diluiti dai quali vengono poi decomposti per riscaldamento, riottenendosi di nuovo l'aldeide o il chetone. Noi abbiamo studiato i prodotti di condensazione della base con l'acetone, l'aldeide acetica, l'enantolo, l'acido aceto-acetico, il glucosio.

Per lo speciale interesse che presentano anche dal lato pratico i difenilsemicarbazoni delle materie zuccherine, abbiamo poi intrapreso uno studio a parte su di essi, ed i risultati li pubblicheremo in una prossima nota.

I difenilsemicarbazoni delle aldeidi aromatiche conviene prepararli aggiungendo ad una soluzione alcoolica della base, uua soluzione pure alcoolica dell'aldeide in proporzioni equimolecolari. Si forma quasi subito un precipitato cristallino del difenilsemicarbazone che a freddo è generalmente pochissimo solubile in alcool.

I difenilsemicarbazoni aromatici, si idrolizzano facilmente anche essi per ebollizione con acidi diluiti. Si sciolgono in acido solforico concentrato con una colorazione caratteristica.

Noi abbiamo preparato oltre ai difenilsemicarbazoni delle aldeidi benzoica e anisica già descritti (5), anche quelli delle aldeidi salicilica, cuminica, cinnamica, della vanillina, del piperonalio.

(1) Thiele e Stange, A, *283*, **19.**
(2) Borsche e Bolzer, **B**, *34*, 4299.
(3) Maquenne, Bull (3) *31*, **1075.**
(4) Borsche e Merkwitz, B. *37*, 3180.
(5) Gazz. chim. ital., *44*, I. 466.

Fra i chetoni aromatici, abbiamo sperimentato col benzofenone che si lega immediatamente, mentre assai lenta è la reazione con la semicarbazide non sostituita.

Infine nella serie terpenogenica e idroaromatica abbiamo preparato i difenilsemicarbazoni del citronellale e della canfora che descriviamo più avanti.

Col carvone la difenilsemicarbazide ha un contegno speciale e che si presenta assai interessante. Stiamo continuando le ricerche in proposito.

PARTE SPERIMENTALE

4-4' difenilsemicarbazone dell' acetone

$$(CH_3)_2C = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Ad una soluzione acquosa di gr. 2 di cloridrato di difenilsemicarbazide, si aggiungono gr. 0,5 di acetone e un eccesso di acetato sodico. Si forma subito un precipitato bianco, cristallino, che si purifica cristallizzandolo dall'etere.

Aghetti incolori che fondono a 119°.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

1) gr. 0,1190 di sostanza fornirono gr. 0,3146 di anidride carbonica e gr. 0,0748 di acqua.

2) gr. 0,1018 di sostanza dettero cc. 13,8 di azoto a 14° e 754 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{16}H_{17}ON_3$: C % 71,86; H % 6,41; N % 15,73.
Trovato: » 72,10; » 7,06; » 15,82.

Questo difenilsemicarbazone ha carattere basico: si scioglie infatti a freddo in acido cloridrico diluito. Riscaldando però avviene l'idrolisi; si libera acetone e per raffreddamento precipita il cloridrato di difenilsemicarbazide.

È pochissimo solubile a freddo nell'acqua; è solubile nell'alcool e nel benzolo; poco solubile nell'etere.

4-4' difenilsemicarbazone dell'aldeide acetica

$$CH_3.CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si ottiene in modo analogo al precedente. Più comodamente può aversi aggiungendo ad una soluzione acquosa di gr. 2 di cloridrato di difenilsemicarbazide una soluzione pure acquosa di ammonioal-

deide. Si forma così un precipitato bianco, cristallino, che si purifica cristallizzandolo dall'etere.

Lunghi aghi setacei, che fondono a 153°.

All'analisi ha dato numeri concordanti per la formula $C_{15}H_{15}ON_3$.

1) gr. 0,1090 di sostanza dettero gr. 0,2854 di anidride carbonica e gr. 0,0606 di acqua.

2) gr. 0,0878 di sostanza dettero cc. 12,6 di azoto a 14° e 755 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{15}H_{15}ON_3$: C % 71,09; H % 5,96; N % 16,64.

Trovato: » 71,42; » 6,22; » 16,77.

Anche questo difenilsemicarbazone ha proprietà basiche. e si scioglie a freddo negli acidi diluiti.

É poco solubile nell'acqua e nell'etere; è solubile nel benzolo; assai solubile nell'alcool, nel cloroformio e nell'acetone.

4-4' Difenilsemicarbazone dell'enantolo

$$C_7H_{15}CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si prepara come il difenilsemicarbazone dell'acetone. Il precipitato che si forma, dapprima oleoso, si rapprende immediatamente in una massa bianca, cristallina, che si purifica cristallizzandola dall'alcool acquoso. Aghi incolori, che fondono a 133-134°.

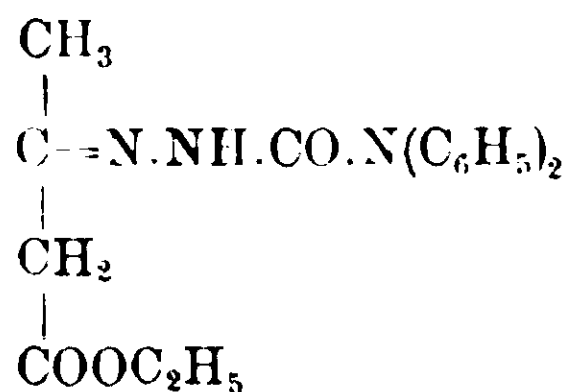
Gr. 0,1236 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto a 16° e 739 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{21}H_{27}ON_3$: N % 12,46.

Trovato: » 12,83.

É poco solubile nell'acqua e nell'etere; solubile nell'alcool; più solubile nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

4–4'–Difenilsemicarbazone dell'etere aceto-acetico

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Si prepara aggiungendo ad una soluzione acquosa di gr. 2 del cloridrato della base, una soluzione alcoolica di gr. 1 di etere acetoacetico. e la quantità corrispondente di acetato sodico. Si forma un

precipitato oleoso, che si rapprende tosto in massa cristallina. Per purificarla si cristallizza dall'etere.

Cristalli bianchi, che fondono a 103-104°.

Gr. 0,1170 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto a 23° e 758 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{19}H_{21}O_3N_3$: N % 12,42.

Trovato: » 12,68.

Questo difenilsemicarbazone è insolubile nell'acqua; è poco solubile nell'etere; si scioglie pure nell'alcool, nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio.

4-4'difenilsemicarbazone del glucosio.

$$C_6H_{12}O_5 = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Ad una soluzione alcoolica di gr. 2 di difenilsemicarbazide si aggiunge una soluzione acquoso alcoolica di gr. 1,6 di glucosio, e si scalda a bagnomaria per qualche minuto. Per raffreddamento si forma un precipitato bianco, cristallino, che si purifica cristallizzandolo dall'acqua. Aghi bianchi, che fondono a 164-166°. Questi cristalli contengono acqua di cristallizzazione che perdono lentamente, e non del tutto, nel vuoto. Perciò furono seccati nell'aria fino a peso costante ed analizzati.

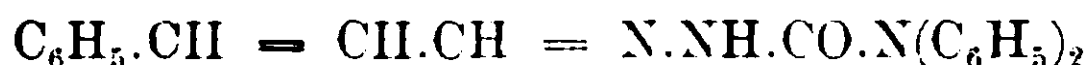
L'analisi avrebbe dato numeri concordanti per la formula [1]

$$C_{19}H_{23}O_8N_3 + H_2O.$$

Il difenilsemicarbazone del glucosio è solubile nell'acqua da cui si separa in bei cristalli; è insolubile nell'etere; solubilissimo nell'alcool; solubile nel benzolo, nel cloroformio e nell'acetone.

4-4'difenilsemicarbazone dell'aldeide benzoica e dell'aldeide anisica. Sono stati descritti in una nota precedente [2].

4-4'difenilsemicarbazone dell'aldeide cinnamica:

$$C_6H_5.CH = CH.CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si prepara agitando una soluzione alcoolica della base con una soluzione pure alcoolica dell'aldeide cinnamica in quantità corrispon-

(1) Per la forzata assenza di uno di noi dal laboratorio abbiamo dovuto sospendere le ricerche in proposito che riprenderemo ben presto.

(2) B. Toschi, Gazz. chim. ital., *44*, I, 446-447.

dente. Si forma tosto un precipitato giallo, cristallino che si purifica cristallizzandolo dall'alcool metilico. Aghi gialli che fondono a 164-166°.

Gr. 0,1114 di sostanza dettero cc. 11,8 di azoto a 22° e 765 mm. di pressione.

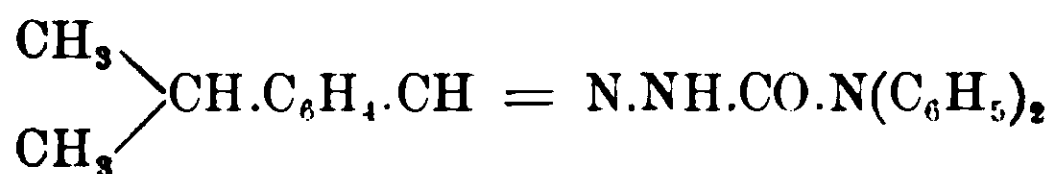
Calcolato per $C_{22}H_{19}ON_3$: N % 12,31.

Trovato : » 12,10.

Il difenilsemicarbazone dell'aldeide cinnamica non è molto solubile nell'alcool; è insolubile nell'acqua e nell'etere; è facilmente solubile nel cloroformio e nell'acetone.

Con acido solforico concentrato e freddo dà una colorazione rosso-arancio.

4-4'difenilsemicarbazone dell'aldeide cuminica.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \Big> CH.C_6H_4.CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si prepara analogamente al precedente, e si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Cristalli bianchi, che fondono a 162°.

Gr. 0,1040 di sostanza dettero cc. 10,5 di azoto a 14° e 770 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{22}H_{23}ON_3$: N % 11,26.

Trovato : » 12,01.

É insolubile nell'acqua; è poco solubile nell'alcool a freddo; solubile nell'etere; assai solubile nell'acetone e nel cloroformio.

Con acido solforico concentrato a freddo dà una colorazione giallo-verdastra.

4-4'difenilsemicarbazone dell'aldeide salicilica.

$$OH.C_6H_4.CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si ottiene come il precedente, e si purifica cristallizzandolo dall'alcool. Aghi incolori, che fondono a 209°.

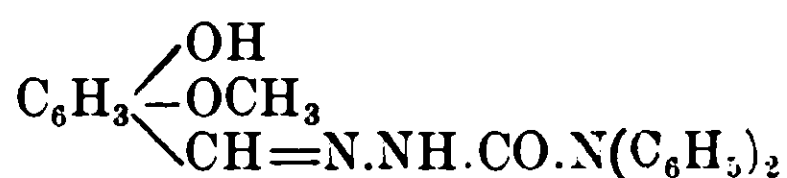
Gr. 0,1252 di sostanza dettero cc. 13,4 di azoto a 12° e 767 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{20}H_{17}O_2N_3$: N % 12,72.

Trovato : » 12,81.

É insolubile nell'acqua e nell'etere; è poco solubile nell'alcool; solubilissimo nell'acetone, nel benzolo e nel cloroformio. Con acido solforico concentrato a freddo, dà una colorazione gialla.

4-4'difenilsemicarbazone della vanillina.

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH{=}N.NH.CO.N(C_6H_5)_2\end{cases}$$

Si ottiene nel modo solito, e si purifica pure, per cristallizzazione dall'alcool. Aghi bianchi che fondono a 180-181°.

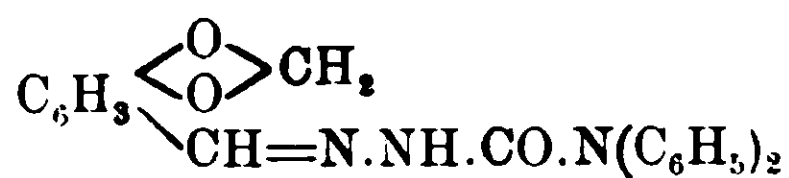
Gr. 0,1238 di sostanza fornirono cc. 12,1 di azoto a 14° e 754 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{21}H_{19}O_3N_3$: N % 11,66.

Trovato: » 11,40.

É insolubile nell'acqua; poco solubile a freddo nell'alcool; solubile nell'acetone, nei benzolo e nel cloroformio. Con acido solforico concentrato a freddo, dà una colorazione gialla.

4-4'difenilsemicarbazone del piperonalio.

$$C_6H_3\begin{cases}<{O \atop O}>CH_2\\CH{=}N.NH.CO.N(C_6H_5)_2\end{cases}$$

Si prepara e si purifica come i precedenti. Aghetti gialli che fondono a 173°.

Gr. 0,1112 di sostanza dettero cc. 11,4 di azoto a 19° e 755 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{21}H_{17}O_3N_3$: N % 11,73.

Trovato: » 11,75.

È insolubile nell'acqua; quasi insolubile nell'etere; non molto solubile nell'alcool; è solubile nel benzolo, nell'acetone e nel cloroformio. Con acido solforico concentrato a freddo dà una colorazione rosso-arancio.

4-4'difenilsemicarbazone del benzofenone.

$$(C_6H_5)_2C = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$$

Si ottiene mescolando una soluzione acetica della base con la quantità corrispondente del chetone in soluzione alcoolica. Si riscalda per due o tre minuti e si aggiunge un po' d'acqua. L'olio che dapprima si forma, si rapprende immediatamente in una massa cristallina che si purifica cristallizzandola dall'alcool. Aghi bianchi, che fondono a 186-187°.

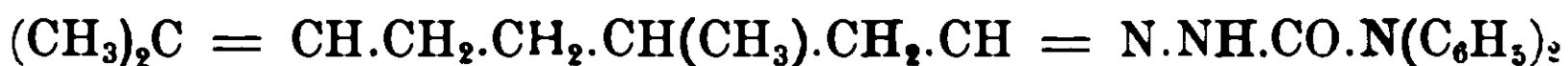
Gr. 0,1232 di sostanza fornirono cc. 11.5 di azoto a 15° e 754 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{26}H_{21}ON_3$: N % 10,76.

Trovato: » 10,92.

É insolubile nell'acqua e nell'etere; è poco solubile nell'alcool a freddo, abbastanza a caldo; si scioglie nel benzolo e nel cloroformio.

4-4'difenilsemicarbazone del citronellale

$(CH_3)_2C = CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CH_2.CH = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$

Si prepara aggiungendo ad una soluzione alcoolica della base, addizionata di qualche goccia di acido acetico, la quantità calcolata di citronellale sciolta pure in alcool. Si riscalda leggermente e si aggiungono poche gocce di acqua. Dopo pochi minuti si separa una sostanza bianca, cristallina, che si raccoglie sul filtro e si lava con alcool acquoso e poi con etere. Cristalli bianchi, che fondono a 109-110°.

Gr. 0,1220 di sostanza fornirono cc. 11,9 di azoto a 12° e 771 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{23}H_{29}ON_3$: N % 11,60.

Trovato: » 11,72.

Questo difenilsemicarbazone è insolubile nell'acqua; è assai poco solubile nell'etere di petrolio. Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'etere, nell'acetone, nel benzolo e nel cloroformio.

4-4'difenilsemicarbazone della canfora.

$C_{10}H_{16} = N.NH.CO.N(C_6H_5)_2$

Si prepara mescolando una soluzione acetica di gr. 5 di difenilsemicarbazide con una soluzione pure acetica di gr. 3 di canfora. Per aggiunta di acqua si separa un olio che dopo qualche tempo solidifica, e si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'etere di petrolio. Aghi setacei che fondono a 154-155°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

1. Gr. 0,1144 di sostanza fornirono gr. 0,3206 di anidride carbonica e gr. 0,0804 di acqua.

2. Gr. 0,0922 di sostanza dettero cc. 9,4 di azoto a 14° e 754 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{23}H_{27}ON_3$: C % 76,39 ; H % 7,53 ; N % 11,66.
Trovato: » 76,43 ; » 7,86 ; » 11,89.

Questo difenilsemicarbazone è solubile nell'alcool, nell'etere, nel benzolo; è meno solubile nell'etere di petrolio.

Bologna — Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico. Nota I di L. MASCARELLI.

(Giunta l'8 febbraio 1915).

Da lungo tempo è noto che alla formula $C_{22}H_{42}O_2$ appartengono tre acidi: l'*acido erucico*, che si riscontra principalmente nell'olio di colza eterificato colla glicerina, l'*acido brassidinico*, che si ottiene facilmente dal precedente per azione dell'acido nitroso e l'*acido isoerucico*, che si ha pure dall'erucico facendo a quest'ultimo assorbire una molecola di acido iodidrico e poi tornandola ad eliminare con potassa alcoolica. Come risulta dalla stessa formula greggia queste tre sostanze, appartenenti alla serie degli acidi grassi, devono avere un doppio legame nella loro molecola. Per l'acido erucico fu stabilito da tempo che il doppio legame occupa la posizione tra gli atomi di carbonio 13 e 14 a partire dal carbossile: ciò è stato dimostrato mediante i prodotti di ossidazione che si ottengono per azione dell'acido nitrico, non potendosi tener conto di quelli che si producono per azione della potassa caustica, poichè tu riconosciuto in parecchi casi avere essa tendenza a spostare il doppio legame verso il carbossile. Infatti Fileti [1] ed anche Fileti e Ponzio [2] hanno potuto dimostrare che l'acido nitrico ossida l'acido erucico dando prevalentemente acido nonilico (o pelargonico) ed acido brassilico. Inoltre si sa che facendo assorbire due atomi di bromo all'acido erucico e poi eliminando dal dibromoerucico due molecole di acido bromidrico si ottiene acido behenolico, il quale ha il triplo legame tra il 13 e il 14 atomo di carbonio, come fu dimostrato per altra via. Ed anche recentemente Jegorow [3] col suo nuovo metodo per determinare la

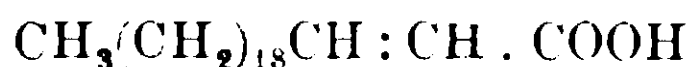
(1) Journ. f. prakt. Ch. (2) *48*, 78 (1893).
(2) Gazz. chim. ital. 1893, II, 382.
(3) Chem. Centralblatt. 1913, I, 383. Journ. f. prakt. Ch. (2) *86*, 521 (1912).

posizione del doppio legame mediante l'ipoazotide, riconferma tale posizione, giacchè ottiene acido nonilico ed acido brassilico.

Poichè il modo di generare l'acido brassidinico dall'erucico è identico a quello per cui si produce acido elaidinico dall'oleico, cosi è a ritenersi che tra acido erucico e brassidinico corra la stessa relazione che passa tra l'acido oleico e l'elaidinico.

Un'altra prova che l'acido elaidico corrisponde al brassidinico ci è data dalle ricerche di Arnaud e Posternak (1) i quali dimostrarono che, se all'acido stearolico ed al behenolico si fa assorbire una molecola di acido iodidrico e poi in questi derivati si sostituisce lo iodio con idrogeno, si ottengono rispettivamente l'acido elaidinico e l'acido brassidinico con rendimento soddisfacente.

L'esistenza dei due acidi erucico e brassidinico aventi il doppio legame nella stessa posizione della catena di atomi di carbonio è in pieno accordo colla teoria che prevede in tali casi due isomeri geometrici: vi potrá essere solo incertezza nell'assegnare la configurazione *cis* o *trans*, come vedremo tosto.

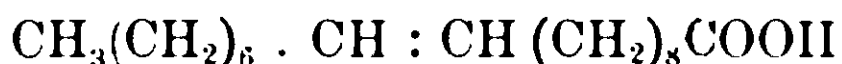
Invece nessuna spiegazione soddisfacente è stata data circa l'esistenza del terzo acido, l'isoerucico, non previsto dalla teoria. Quest'acido fu preparato per la prima volta da Alexandroff e N. Saytzeff (2) i quali gli attribuirono la costituzione

$$CH_3(CH_2)_{18}CH : CH . COOH$$

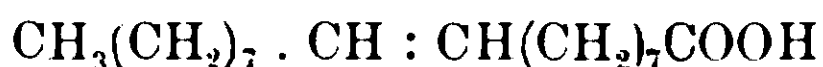
perchè M. C. ed A. Saytezff avevano già prima assegnata la costituzione $CH_3(CH_2)_{14}CH : CH . COOH$ all'acido isooleico con cui l'isoerucico, ha analogia di formazione. Tosto tale costituzione dovette essere abbandonata e si cercò di interpretare la formazione dell'acido isoerucico col fatto che la eliminazione di acido iodidrico prima assorbito dall'erucico avvenisse non più fra gli stessi atomi di carbonio che prima l'avevan assorbito, in modo da originarsi un acido avente il doppio legame spostato rispetto all'erucico da cui deriva.

Riguardo agli acidi oleici si legge nel trattato di chimica organica del Richter-Auschütz (3) « Man neigt dazu, Oelsäure und Elaidinsäure als stereoisomere, die Isoölsäure als Structurisomere der beiden anderen aufzutassen ». E per vero recentemente Jegorow (4)

(1) Comptes Rendus *150*, 1130 (1910).
(2) Journ. f. prakt. Chem. (2) *49*, 58 (1894).
(3) Edizione XI, 1909, 1. 334.
(4) Ch. Centralb. 1913, I, 383; Journ. f. prakt. Ch. (2) *86*, 521 (1912).

ha ottenuto dall'acido isooleico acido caprilico ed acido sebacico ciò che parla in favore della

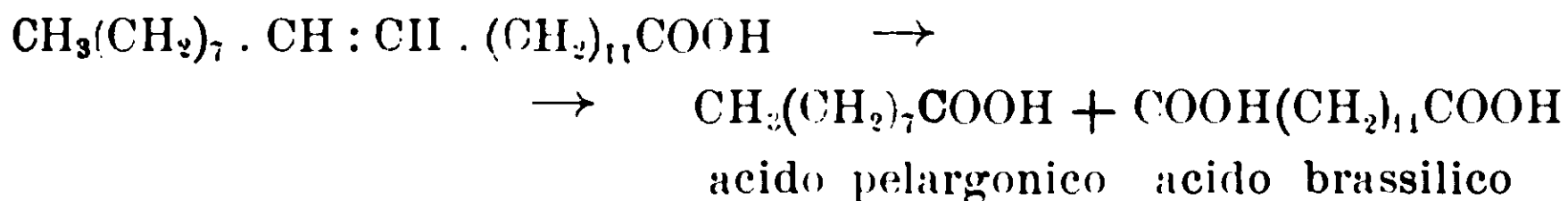
$$CH_3(CH_2)_6 . CH : CH (CH_2)_8COOH$$

mentre all'acido oleico. come è noto si attribuisce la

$$CH_3(CH_2)_7 . CH : CH(CH_2)_7COOH$$

Ma per l'acido isoerucico le ricerche di Ponzio (1) hanno dimostrato che in esso il doppio legame esiste nella stessa posizione in cui esiste nell'acido erucico.

Infatti questo Autore fece assorbire all'acido isoerucico due atomi di bromo e poi eliminò due molecole di acido bromidrico mediante potassa alcolica ed ottenne così acido behenolico; inoltre nell'applicare la ossidazione con acido nitrico all'acido isoerucico, come già avevan fatto Fileti e Ponzio (2) per l'acido erucico, trovò che i prodotti principali della ossidazione sono acido nonilico e e acido brassilico. La qual cosa, come succede per l'acido erucico, è rappresentabile schematicamente così:

$$CH_3(CH_2)_7 . CH : CH . (CH_2)_{11}COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3(CH_2)_7COOH + COOH(CH_2)_{11}COOH$$

acido pelargonico acido brassilico

Che nella eliminazione di acido iodidrico dall'acido iodiobehenico per avere l'acido isoerucico il legame doppio torni a costituirsi nella stessa posizione in cui preesisteva nell'acido erucico da cui si partì, non è dimostrato da nessuna regola, poichè, oltre il fatto che in altri acidi della stessa serie una tale reazione produce in realtà lo spostamento del doppio legame, anche le regolarità che si credette finora di stabilire nella eliminazione di idracidi, di acqua, ecc. dai composti saturi per passare a quelli etilenici, soffrono molte eccezioni. Nè il processo di eliminazione di idracidi e di acqua è stato studiato sistematicamente (3). Però dalle ricerche di Ponzio (l. c.) pare che per l'acido isoerucico ciò realmente avvenga.

Non v'ha ragione di porre in dubbio che gli acidi:

erucico, brassidinico, behenico, behenolico

corrispondono agli acidi:

oleico, elaidinico, stearico, stearolico

(1) Gazz. Chim. it. 1904. II, 50.
(2) Gazz. Chim. it. 1893, II, 382.
(3) Orechoff e Konowaloff. Ber. d. d. Ch. Ges. (1912) 861.

mentre non si può per ora affermare che l'isoerucico corrisponda all'isooleico.

Adunque essendo stato dimostrato che tutti tre gli acidi $C_{22}H_{42}O_2$

1) hanno un doppio legame;

2) che questo doppio legame esiste nella stessa posizione della molecola;

3) che tutti tre hanno una catena normale di 22 atomi di carbonio;

non si riesce a spiegare teoricamente l'esistenza del terzo acido. Infatti nella nuova edizione del trattato di Chimica organica del Meyer e Jacobson si dice al riguardo: « Eine weitere Verfolgung dieser Verhältnisse erscheint von grossem Interesse ».

Questo caso ci fa rammentare quello degli acidi cinnamici, pei quali la teoria prevede due isomeri, mentre in pratica se ne conoscono quattro: in questi ultimi tempi si tende a credere che si tratti di un fenomeno di polimorfismo, per cui uno dei due previsti teoricamente sarebbe trimorfo. Torna naturale il pensare ad un fenomeno di dimorfismo per gli acidi erucici.

Noi pertanto abbiamo voluto incominciare a studiare la questione dal lato chimico-fisico per fissare alcuni fatti ed avere un indizio sul da farsi, salvo poi a riprenderla con ricerche di natura puramente chimica, se occorrerà.

Fra i metodi di natura chimico fisica consigliati per riconoscere gli isomeri etilenici nessuno ha dato risultati soddisfacenti per gli acidi erucici. Nello studio della velocità di eterificazione degli acidi non saturi, Sudborough e Gittins [1] trovano che le costanti di eterificazione dell'acido erucico e brassidinico sono rispettivamente $k = 22,2$ e $k = 22,5$; ciò mostra che il metodo non è sensibile. Si riteneva da esperienze compiute negli acidi maleico, fumarico, mesaconico e citraconico, che il potere assorbente generale per la luce fosse diverso per gli isomeri geometrici [2] e precisamente che maggiore fosse quello della modificazione fumaroide; invece da ricerche di Macbeth, Stewart e Wright [3] appare che il potere assorbente generale degli acidi erucico, brassidinico ed isoerucico sono pratica-

(1) Ch. Centralblatt 1909, I, 1561.

(2) Magini, Journ. de Chim. Phys. *2*, 403 (1904); Stewart, Soc. *91*, 199, 1537 (1907).

(3) Ch. Centralblatt 1912, II, 86: Soc. *101*, 600 (1912).

mente uguali. Anche la determinazione del potere rifrangente non ha dato risultato decisivo, poichè i valori trovati per l'acido erucico e pel brassidinico sono rispettivameute 105,00 e 105,02.

Un metodo che in parecchi casi ha dato buoni risultati per determinare la configurazione dei composti etilenici è quello fondato sulla conoscenza del potere rotatorio magnetico delle sostanze. Venne infatti osservato che il potere rotatoriò magnetico della modificazione malenoide è normale, concorda cioè con quello che si calcola teoricamente, mentre quello della modificazione fumaroide è anormalmente alto. Non ci risulta però che per gli acidi in questione siano state compiute misure al riguardo.

Il metodo crioscopico è finora il più attendibile fra i procedimenti fisico-chimici. In vero l'essere tale metodo fondato sul fatto (v. dopo) che dei due isomeri geometrici uno fa soluzione solida e l'altro no col relativo composto saturo, mostra che esso è basato su una differenza fisica dei due isomeri, la quale non consiste in una modificazione graduale di una proprietà, ma in un mutamento fondamentale.

Chi pel primo si servì del metodo crioscopico per scegliere sulla costituzione degli isomeri geometrici fu Garelli, il quale, nelle sue ricerche sul comportamento crioscopico di sostanze che hanno costituzione simile a quella del solvente, ebbe a sperimentarlo assieme a Montanari (1) a proposito degli acidi crotonici e butirrico e più tardi con Calzolari (2) a proposito dello stilbene.

Inoltre dagli studi di Bruni (3) sulle soluzioni solide tra composti saturi da un lato ed i rispettivi derivati non saturi a doppio legame dall'altro, è risultato alla evidènza « nel caso di stereoiso-
« meri *cis* e *trans* a doppio legame etilenico che per ogni coppia, uno
« di essi, e precisamente la forma *trans*. dà soluzioni solide quando
« venga sciolta nel corrispondente corpo saturo, mentre la forma *cis*
« non gode di questa proprietà ».

Nelle considerazioni sul contegno reciproco delle sostanze studiate da Bruni, questi fa notare che i composti « a doppio legame
« che dànno soluzione solida coi corrispondenti corpi saturi, hanno

(1) Gazz. chim. ital. (1894) II. 252, 261.
(2) Gazz. chim. ital. (1899) II, 278.
(3) Bruni e Gorni, Gazz. Ch. it. *30*, I. 55.

« tutti punto di fusione più elevato, minore solubilità e sono più
« stabili dei rispettivi isomeri, che non dànno cristalli misti e poichè
« fra i primi si trova l'etere fumarico e fra i secondi l'etere ma-
« leico », conclude « che è razionale che ai composti della prima
« serie si attribuisca la forma fumaroide e a quelli della seconda la
« malenoide ».

Queste ed altre conclusioni di Bruni che ora non ci interessano, sono in perfetta armonia con le considerazioni stereochimiche teoriche enunciate più tardi da Pfeiffer [1] con le quali questi giunse ad ammettere la stessa struttura ammessa da Bruni per dette sostanze. Si comprende quindi perchè Werner [2] e Stewart [3] e Jacobson [4] considerino il metodo crioscopico come assai proficuo nello studio delle questioni riguardanti la configurazione molecolare delle sostanze: ed anche nella nuova edizione del trattato di chimica organica dello Richter-Anschütz [5] la questione delle configurazioni da assegnarsi agli acidi della serie oleica è di nuovo lasciata indecisa.

Pur non volendo attribuire un valore assoluto alle ricerche crioscopiche nello stabilire la configurazione chimica, noi riteniamo che da esse possa derivare un primo criterio, specie quando si tratta della scelta fra due costituzioni prevedibili dalla teoria. E' quanto vedremo nella prossima Nota.

Cagliari — Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica R. Università.

(1) Zeit. f. phys. Ch. *48*, 40 (1904).
(2) Lehrbuch der Stereochemie p. 183 (1904).
(3) Stereochemistry, 193, 492, 495 (1907).
(4) Meyer-Jacobson: Lehrbuch der organischen Chemie, II ediz. I, 1, 1598.
(5) Edizione XI, I, 328.

Azione del bromo sull'ossido di carbonio.

Nota di A. PIVA.

(Giunta il 16 Gennaio 1915)

In collaborazione col prof. M. G. Levi, occupandomi dell'analisi dei prodotti gassosi che si sviluppano nella decomposizione, per riscaldamento, dei formiati di sodio e di calcio, ebbi a constatare come la ricerca di piccole quantità di idrocarburi non saturi accanto a rilevanti quantità di ossido di carbonio, a mezzo dell'acqua di bromo, apparisse oltremodo incerta [1].

Realmente, come si può vedere dai dati riferiti nelle tabelle al luogo citato, nella determinazione degli idrocarburi non saturi in quelle condizioni, non si riesce mai per due assorbimenti successivi ad avere un numero costante, bensì la miscela gassosa si contrae ad ogni nuovo assorbimento, di un piccolo valore.

L'ipotesi di una influenza eventuale esercitata dall'ossido di carbonio, data la natura chimica di questo gas e date le quantità rilevanti di esso presenti nelle varie miscele da me analizzate, era la più naturale. Senonchè studiando la letteratura relativa ad una possibile reazione fra il bromo e l'ossido di carbonio, ebbi a trovarmi di fronte ad affermazioni assai contradditorie da parte dei vari autori.

Si legge infatti nell'Abbegg's Handbuch der Anorganischen Chemie, B. III. A. 2. p. 207.

« *Kohlenoxybromid*, $COBr_2$, *entsteht nicht*, wie die entsprechende « Chlorverbindung aus Kohlenoxyd und dem Halogen im Licht, wie « Schiel nachwies (Weigert) ».

Ma più oltre, sempre nell'opera citata, Band IV, Abt. II, p. 253 si legge invece :

« CO und Brom *geben* unter direkter Vereinigung im Sonnenlicht « ein dem Phosgen entsprechendes *Kohlenoxybromid* $COBr_2$, das, mit « KOH, HBr liefert (entdeckt von Schiel) (Abel) ».

D'altra parte anche nel Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, B. I, Abt. 3° p. 569 è ammessa senz'altro come vera la reazione fra CO e Br_2 alla luce scoperta dallo Schiel, il quale, come risulta dalla memoria originale, operava nel modo seguente:

Entro un pallone di vetro della capacità di circa un litro e mezzo, poneva una bolla di vetro chiusa alla lampada e contenente tanto

[1] Annali di Chimica Applicata, vol. I, pag. 20-24.

bromo secco quanto poteva oastare per addizionare la metà dell'ossido di carbonio adoperato. Il recipiente veniva vuotato dall'aria col mezzo d'una pompa, quindi riempito dell'ossido di carbonio puro di un gassometro; poi veniva vuotato di nuovo alla stessa maniera e di nuovo riempito. In tal modo l'A. otteneva nell'interno del recipiente un'atmosfera di ossido di carbonio puro e secco, avendo interposto fra la pompa ed il pallone di vetro alcuni tubi a calce viva ed a potassa caustica. Chiudeva allora il recipiente alla lampada, rompeva la bolla contenente il bromo agitando il pallone, ed esponeva il sistema alla luce solare diretta.

Così l'A. potè osservare che, mentre il recipiente avanti l'esposizione alla luce era perfettamente opaco, l'intensità della colorazione, dopo alcuni giorni di esposizione al sole, era di molto diminuita ed il gas era diventato di un colore giallo pallido, ma che il colore così ottenuto, non diminuiva ulteriormente di intensità per quanto egli prolungasse la durata dell'illuminazione. Per rendere allora evidente l'effettuarsi della reazione lo Schiel dimostrava la contrazione di volume avvenuta nell'interno del recipiente, rompendone la punta sotto una soluzione di potassa caustica. Per tal modo il bromuro di carbonile formato si decomponeva e l'acido bromidrico e l'acido carbonico, prodotti nella decomposizione, venivano assorbiti dalla soluzione, di potassa, la quale saliva a riempire circa la metà del volume prima occupato dai gas. E l'autore conclude:

« L'esistenza del bromuro di carbonile è dunque, com' io credo, « dimostrata inconfutabilmente ».

Successivamente anche l'Emmerling [1] occupandosi della preparazione del bromuro di carbonile, osservava che questo prodotto si può formare da ossido di carbonio e bromo alla luce, benchè molto difficilmente, mentre invece il Besson [2] nega questa possibilità ed il Bartal [3] constata che il bromuro di carbonile si può formare da ossido di carbonio e vapori di bromo, ma in questi due casi: o che si trovi presente tribromuro di alluminio, o sotto l'influenza delle scariche oscure.

(1) Ber. 13. p. 875, A. 1880.
(2) Bull. Soc. chim. 3 (13), 445. 1895. C.. r. t. 120, p. 190.
(3) Lieb. Ann. 345-234,1906. Z. f. anorg. Ch. 55. 152, 1907.

*
* *

Data la scarsezza e specialmente la incertezza dei dati offerti dalla letteratura su questo argomento, trovai opportuno per spiegarmi il singolare comportamento di cui ho parlato più indietro, di stabilire con esperienze adatte, se, ed in quali condizioni l'ossido di carbonio e il bromo possano reagire fra loro.

Espongo il metodo seguito ed i risultati cui sono arrivato.

In una prima serie di esperienze, interessandomi anzitutto di stabilire se ed in quale misura agivano sull'ossido di carbonio campioni dello stesso bromo ([1]) da me già usato per l'analisi dei gas, ho adoperato questo prodotto tal quale indipendentemente dal suo grado di purezza.

Ho perciò disposto prove di confronto alla luce solare diretta, alla luce diffusa e al riparo della luce in questo modo:

I campioni di bromo, sempre press'a poco dello stesso volume, venivano chiusi alla lampada entro tubetti di vetro (tenuti prima per qualche tempo in essicatore a cloruro di calcio e tarati) affilati ad un'estremità prima e all'altra dopo l'introduzione del bromo, quindi pesati esattamente. Dopo di ciò erano introdotti entro pipette bene asciutte della capacità di ca. 100 cmc., che venivano fuse e tirate ai due estremi, in guisa da poter permettere la connessione con tubi di di gomma. L'ossido di carbonio (purissimo, preparato da acido formico e acido solforico concentrato) proveniente da un gasometro, veniva fatto passare dapprima attraverso ad una torre a cloruro di calcio, quindi per una boccia di Drechsel ad acido solforico avanti di arrivare alla pipetta. Questa era disposta orizzontalmente e veniva riempita così per spostamento d'aria. All'uscita dalla pipetta i gas passavano ancora attraverso ad una boccia di Drechsel ad acido solforico concentrato. Una volta scacciata tutta l'aria, le due estremità affilate della pipetta venivano chiuse alla lampada e il tubicino contenente il bromo, rotto per brusca agitazione. Allora il sistema era lasciato a sè nelle diverse condizioni di illuminazione per un tempo vario. Da ultimo eseguivo la determinazione del bromo presente nel seguente modo:

Una delle estremità della pipetta veniva rotta per percussione contro il fondo di una boccia a tappo smerigliato della capacità di 300 cmc., contenente circa 100 cmc, di una soluzione neutra di ioduro

([1]) Bromo fornito dalla ditta Carlo Erba di Milano con l'indicazione: « Puro per analisi ».

potassico al 10 %. Con ciò una certa quantità d'ossido di carbonio e di vapori di bromo, i quali ultimi venivano immediatamente fissati dalla soluzione di ioduro potassico, usciva in un primo tempo dalla pipetta, perchè in tali condizioni esisteva inizialmente neil' interno di essa una certa sovrapressione. Si capisce quindi come, in un secondo tempo, man mano che l'assorbimento dei vapori di bromo procedeva venisse a formarsi nell'interno una depressione la quale permetteva l'ascesa alla soluzione di ioduro potassico. Con ciò anche l'assorbimento veniva accelerato. Per facilitare anche meglio quest'ultimo io usavo ricorrere al raffreddamento della pipetta dall'esterno con carta bibula imbevuta d'etere, non però dall'inizio, ma dopo che, in seguito alla prima fuoruscita di gas, l'equilibrio si era ristabilito. Allorchè il gas sovrastante alla soluzione di ioduro era diventato perfettamente incoloro, anche l'altra estremità della pipetta veniva rotta e la soluzione di iodio era lasciata ricadere nella boccia assieme alle acque risultanti da un lavaggio accurato della pipetta. Dopo ciò procedevo alla titolazione dello iodio libero, previa diluizione con circa 100 cmc. d'acqua distillata, facendo uso di una soluzione $^1/_{10}$ N. di tiosolfato sodico titolato mediante iodio (bisublimato di Carlo Erba) da me purificato come consiglia il Treadwell [1].

Dò qui appresso, nella Tabella I, i risultati ottenuti in una prima serie di esperienze eseguite alla luce diffusa e adoperando, come già dissi, lo stesso bromo che m'aveva servito per l'analisi dei gas.

Di 7 esperienze, una fu eseguita con azoto invece che con ossido di carbonio. Prove in azoto, di confronto a quelle con ossido di carbonio, ho istituito anche nelle serie di esperienze successive, a fine di rendermi indipendente, sia dagli errori sperimentali in cui non è difficile incorrere data la complicata manualità del metodo di determinazione, sia da quella qualunque causa che potesse impedire la giusta interpretazione dei fatti osservati.

[1] Treadwell. Kurz. Lehrb. d. Analyt. Ch. II, 1913. pag. 544.

TABELLA I.

(Luce diffusa)

Esper. N.	Gas usato	Tempo di illumin. in ore	Bromo usato grammi	Bromo trovato grammi	Differenza grammi	Differenza espressa in % del Bromo usato
1	CO secco	10	0,5362	0,5268	0.0094	1,75
2	»	20	0,5589	0,5434	0,0155	2,77
3	»	40	0,4979	0,4802	0,0177	3,55
4	»	160	0,5700	0,5335	0,0365	6,40
5	»	240	0,4573	0,4165	0,0408	8,92
6	»	320	0,5395	0,4825	0,0570	10,56
7	N_2 secco	160	0,6100	0,6019	0,0081	1,30

Naturalmente le percentuali dell'ultima colonna non hanno altro scopo che di mostrare subito la proporzione del bromo che entra in reazione per intervalli di tempo diversi e quindi acquisterebbero il loro significato reale, soltanto quando le quantità di bromo adoperate fossero identiche.

Questo non si verifica esattamente nel caso attuale; però le dette quantità sono fra loro abbastanza vicine in modo che le percentuali da me calcolate non si scostano molto, l'una rispetto all'altra, dal valore vero.

Come risulta dai dati suesposti, è dunque da concludere che una certa quantità di bromo viene, in non importa qual forma, combinata in quelle condizioni e che questa quantità cresce col tempo ma però entro un limite non molto esteso, il che è quanto dire che la velocità di combinazione va diminuendo rapidamente. Ciò risulta chiaramente dal quadro riportato più sotto nel quale i dati esposti sono ricavati da quelli delle prime 6 esperienze della tabella I calcolando il per cento della quantità media di bromo combinato in 10 ore :

Tempo di illuminazione in ore:	Bromo combinato °/₀ in 10 ore:
10	1,75
20	1.38
40	0,88
160	0,40
240	0,37
320	0.33

Fatta anche qui la precedente riserva per il calcolo delle percentuali, da questi numeri si può dunque dedurre che la massima quantità di bromo che si può combinare in queste condizioni, non è molto lontana dal valore ottenuto nell'esperienza 6 della tabella I e cioè si aggira attorno al 10 °/₀ del bromo adoperato.

Quanto all'esperienza n. 7, eseguita in azoto. essa dimostra come dai numeri risultanti per il bromo combinato delle esperienze 1-6, occorre sottrarre all'incirca l'1 °/₀ perchè questa quantità di bromo non si trova allo stato libero dopo la reazione, indipendentemente dall'influenza esercitata dall'ossido di carbonio.

La detta esperienza avrebbe inoltre dovuto servire, posta a confronto con quelle eseguite in ossido di carbonio, a dare subito una idea della intensità della reazione dalla differenza di colorazione delle varie miscele gassose. Ma per contro, in queste condizioni, non ho mai potuto notare nelle prove in ossido di carbonio alcun scoloramento sensibile.

Esperienze perfettamente paragonabili a quelle della Tabella I fuorchè nelle condizioni di illuminazione, furono poi eseguite a fine di stabilire se la luce eserciti realmente un'influenza sull'andamento della reazione e, in tal caso, in quale misura.

Ho perciò cercato di realizzare le condizioni estreme, disponendo delle prove sia all'azione della luce solare diretta, sia al riparo dalla luce e, nei due casi, in atmosfera d'ossido di carbonio e in atmosfera d'azoto.

Espongo qui appresso nella Tabella II, i risultati ottenuti:

TABELLA II.

Esper. N.	Gas usato	Condizioni di illuminazione	Tempo in ore	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combinato %
1	CO secco	Luce sol. diretta	2	0,5226	0,5071	0,0155	2,96
2	»	»	4	0,5574	0,5189	0,0385	6,90
3	»	»	8	0,5171	0.4776	0,0395	7,63
4	»	»	32	0,5812	0,5260	0,0552	9,49
5	N_2 secco	»	8	0,5980	0,5922	0,0058	0,96
6	»	»	32	0,6200	0,6137	0,0063	1,01
7	CO secco	Al buio	32	0.4887	0,4841	0,0046	0,94
8	N_2 secco	»	32	0,4482	0.4445	0,0037	0,82

Tranne le prove 4 e 6) che dovettero essere tenute lungo tempo al riparo della luce a fine di raggiungere la durata voluta di esposizione al sole, le altre esposte alla luce solare diretta si possono bene porre a confronto, quanto al tempo, con quelle tenute al buio, perchè in esse la durata dell'esperienza fu almeno eguale, non mai inferiore. Precisamente le prove 3) e 5) dovettero essere tenute 24 ore al buio. le prove 1) e 2) furono invece analizzate lo stesso giorno in cui subirono l'azione della luce.

Anche qui è notevole il fatto che nemmeno in queste condizioni fu potuta osservare una sensibile diminuzione nell'intensità della colorazione per le prove in ossido di carbonio esposte all'azione della luce per rispetto a quelle in azoto e a quelle tenute al buio. In ogni modo, esaminando particolarmente i dati esposti si è senz'altro portati ad ammettere che la luce esercita in tati condizioni un ufficio indispensabile perchè la reazione si compia almeno con velocità sensibile.

Se però, come già fu fatto per le esperienze alla luce diffusa, si calcolano anche qui le quantità medie di bromo combinato, si ottengono, per le quattro prove in ossido di carbonio eseguite alla luce solare diretta i valori seguenti :

Tempo di illuminazione in ore	Bromo combinato % all'ora
2	1,48
4	1,72
8	0,95
32	0,29

Il che permette di dedurre che anche nelle migliori condizioni di illuminazione, la quantità massima di bromo che si può combinare si aggira sempre attorno al 10 % del bromo presente, ciò che conferma i risultati già ottenuti nelle esperienze alla luce diffusa.

Di particolare interesse è tuttavia la prova 7) eseguita in ossido di carbonio al riparo da la luce. Infatti se la si confronta con quelle eseguite in azoto alla luce solare diretta, si vede come essa dia in bromo combinato una quantità la quale rientra bene nei limiti di errore dovuti sia alla manualità sia ad eventuali impurezze del bromo. Per ciò che riguarda quest'ultima osservazione si può vedere confrontando i vari valori ottenuti per le prove di controllo in azoto nelle tre diverse condizioni di illuminazione (v. Tabelle 1 e 2) come essi, entro i limiti di errore d'esperienza, concordino abbastanza bene fra loro, oscillando tutti attorno all'1 % del bromo adoperato. Poichè però, nonostante le cause d'errore dovute alla non facile manualità del metodo, questo numero è troppo elevato, esso doveva realmente, come ho testè accennato, dipendere, almeno per una certa parte, da impurità presenti nel bromo da me adoperato. Ed infatti due prove in bianco da me eseguite pesando il bromo al solito modo, rompendo le bolle entro due boccie a tappo smerigliato contenenti la soluzione neutra di ioduro di potassio e titolando quindi con tiosolfato sodico $^1/_{10}$ N l'iodio messo in libertà, hanno dato i seguenti risultati:

I. bromo usato gr. 0,2536; bromo trov. gr. 0,2516; bromo % 99,22.
II. » » » 0,3530; » » » 0,3505; » » 99,30.

Il bromo non era dunque completamente puro. Fra le comuni impurezze del bromo, quella che a prima vista era sopratutto da ricercare nel caso in questione era il cloro legato come cloruro di bromo, tanto più in quanto esso nelle prove in bianco da me eseguite avrebbe potuto innalzare il titolo del bromo facendolo apparire meno impuro che realmente non fosse.

Mi sono perciò preoccupato di ricercare subito la quantità di cloro presente ed ho seguito a questo scopo il metodo del Kubierschki [1] che appare il più preciso ed il più spedito.

Due prove eseguite sullo stesso bromo, hanno dato i seguenti risultati:

[1] Vedi Lunge-Berl, Chem. Tecn Unters. Method. VI Aufl. 1, pag. 628.

I. $\frac{P}{v} = 1,224 \equiv$ Cloro, gr. 0,014 %

II. $\frac{P}{v} = 1,221 \equiv$ Cloro, gr. 0,035 %

Le quantità di cloro presenti sono adunque del tutto trascurabili. D'altra parte le prove qualitative da me eseguite m'hanno portato a concludere che la differenza a cento nel bromo da me adoperato era costituito da *acqua per la massima parte,* e, per il resto, da minime traccie di composti organici del bromo.

Premendomi in ogni modo per lo scopo delle mie ricerche di avere del bromo il più possibilmente puro, ne distillai una certa quantità su anidride fosforica, come consiglia il Brauner [1].

Un campione del distillato analizzato al solito modo, diede i seguenti risultati :

Bromo usato gr. 0,3642
» trovato » 0,3648

Fatta astrazione da traccie di cloro (e debolissime traccie di composti organici di bromo) il bromo ottenuto era dunque completamente puro.

Ho allora chiuso quattro campioni di detto bromo in atmosfera d'ossido di carbonio e azoto al solito modo, avendo però cura questa volta di essicare i gas anche su anidride fosforica prima di farli entrare nelle pipette. Di queste prove, tre furono esposte alla luce solare diretta e una fu tenuta al riparo dalla luce. Riassumo nella seguente Tabella 3) i risultati ottenuti :

TABELLA III.

Esper. N.	Gas usato	Condizioni di illuminazione	Tempo in ore	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combinato %
1	CO essicc. su P_2O_5	Luce sol. diretta	8	0,3666	0,3604	0,0062	1,69
2	» »	»	32	0,4400	0,4338	0,0102	2,29
3	N_2 essicc. su P_2O_5	»	8	0,5296	0,5295	0,0001	0,018
4	CO essicc. su P_2O_5	Al buio	32	0,2570	0,2569	0,0001	0,038

(1) Sitzungsber. d. Wien Akad. d. Wiss. 98, II b, 456, 1889.

Anche qui ho da fare la stessa osservazione già fatta per le esperienze date nella Tabella 2) e cioè l'esperienza n. 4) è confrontabile, quanto a durata, con la 1) che fu tenuta (come pure la 3) per 24 ore al buio per poter raggiungere le 8 ore di esposizione al sole e non con la 2) la quale fu dovuta tenere al riparo dalla luce per un tempo assai più lungo. Quest'ultima esperienza fu fatta con lo scopo di vedere quanto poteva ulteriormente spingersi la reazione dopo molte ore di illuminazione ed essa mostra che per un tempo già quattro volte maggiore la quantità di bromo combinato è aumentata appena del **0,6** %. Il che permette di dedurre che la quantità massima di bromo che può entrare in reazione in tali condizioni, non dev'essere molto lontana dal 3 %. Ciò risulta anche più evidente calcolando per le prime 2 esperienze la velocità media di combinazione al solito modo, com'è fatto nel seguente quadro:

	Tempo di illuminazione in ore	% di bromo combinato all'ora
1)	8	0,21
2)	32	0.07

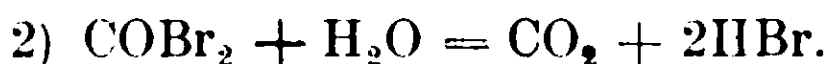
Dove si vede come già dopo otto ore, detta velocità sia discesa ad un terzo della iniziale.

L'esperienza 3) eseguita in azoto, mentre da una parte conferma la purezza del bromo da me preparato, d'altro canto mostra come gli errori dovuti alla manualità del metodo non siano molto sensibili. Finalmente la prova tenuta al buio conferma un' altra volta l'ufficio indispensabile esercitato dalla luce, in queste condizioni, perchè la reazione si compia con una velocità sensibile. In linea generale poi salta subito all'occhio il forte distacco fra i valori esposti nella Tabella 2ª) e questi della 3ª), da che si può concludere che operando con bromo puro e in un mezzo il più possibilmente secco, la reazione viene se non annullata, certo fortemente rallentata. Poichè però le differenze fra questi valori sono assai più forti che non lo siano quelle fra le quantità percentuali di impurezze, nei due tipi di bromo adoperati, e crescono col tempo di esposizione alla luce, era logico arguire che esse differenze non potevano essere tanto dovute alle impurezze di per sè, quanto al fatto che qualcuna doveva esercitare nn ufficio assai importante per il compiersi della reazione. Fatta astrazione dalle traccie di cloro la cui del resto il

bromo non viene liberato per semplice distillazione su anidride fosforica, l'unica impurezza presente che si poteva pensare capace di entrare in qualche modo in reazione e, dato il suo peso molecolare circa 9 volte più basso di quello del bromo, portare anche con piccola massa considerevoli spostamenti, era l'acqua. Infatti. mentre da una parte essa può ben essere trattenuta completamente o quasi dall'anidride fosforica, con che resterebbe spiegato il forte rallentamento della reazione in queste condizioni, d'altra parte è concepibile « a priori » in qual guisa possa influire sull' andamento del processo, sia che si ammetta una reazione avente per base la formazione del bromuro di carbonile. sia che si ammetta una reazione di ossidazione diretta, nel quale ultimo caso anzi, essa entrerebbe addirittura nell'equazione fondamentale della reazione.

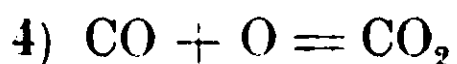
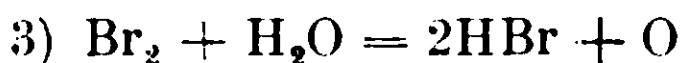
Nel primo caso dunque l'azione dell'acqua, sebbene indispensabile, sarebbe secondaria, e andrebbe interpretata in base alle equazioni:

$$1)\ CO + Br_2 = COBr_2$$

$$2)\ COBr_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr.$$

Cioè l'acqua avrebbe l'ufficio di decomporre, secondo la reazione 2), il bromuro di carbonile mano mano che questo si va formando secondo la 1) la quale sarebbe così una reazione di equilibrio in cui questo è realizzato già per un valore molto piccolo del secondo membro.

Con l'altra ipotesi invece, l'azione dell'acqua sarebbe fondamentale in quanto essa reagendo col bromo svolgerebbe l'ossigeno capace di ossidare l'ossido di carbonio. Dunque cosi:

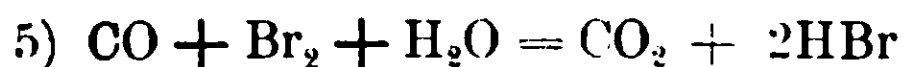
$$3)\ Br_2 + H_2O = 2HBr + O$$

$$4)\ CO + O = CO_2$$

Ed anche qui il graduale svolgersi della prima di queste due reazioni sarebbe strettamente dipendente dalla seconda in cui uno dei prodotti che si formano nella prima viene continuamente sottratto.

Naturalmente lo svolgersi della rezione secondo l'una piuttosto che l'altra di queste due vie dipenderà dalla maggiore o minore capacità di entrare in reazione l'una rispetto all'altra, delle sostanze presenti.

In ogni modo. poichè sia che si addotti l'una o l'altra delle due

spiegazioni i prodotti di partenza e d'arrivo sarebbero gli stessi, la reazione che esprimerebbe il fatto complessivo sarebbe identica per tutti e due e rappresentata dall' equazione:

$$5)\ CO + Br_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr$$

Ma per la realtà di detta reazione io dovevo ancora dimostrare che l'acido bromidrico e l'acido carbonico, si formano veramente oppure che per un'artificiale aggiunta di quantità sempre più sensibili d'acqua la reazione stessa si sposta pure sensibilmente secondo l'equazione 5), nel senso da sinistra a destra. A tale scopo, nella pratica, gr. 0,1 d'acqua venivano introdotti in una bolla e questa chiusa alla lampada. In un' altra bolla, pure chiusa alla lampada, veniva pesata una quantità di bromo inferiore a quella necessaria per scomporre secondo la reazione 5), tutta l'acqua aggiunta. Le due bolle erano introdotte in una pipetta e questa riempita al solito modo d'ossido di carbonio il quale però questa volta proveniva direttamente dal gassomento. Chiuse alla lampada le estremità della pipetta, le bolle venivano rotte per agitazione ottenendosi così nell'interno un sistema costituito da una miscela d'ossido di carbonio e vapori di bromo sovrastante una soluzione satura d'acqua di bromo. Ho riempito così tre di tali pipette esponendone (orizzontalmente, a fine di dare all'acqua di bromo una maggior superficie) due all'azione della luce solare diffusa ed una all' azione della luce solare diretta.

Trascorso il tempo stabilito, ho proceduto alla titolazione del bromo rimasto invariato, al solito modo. Dò nella seguente Tabella 4ª) i risultati ottenuti.

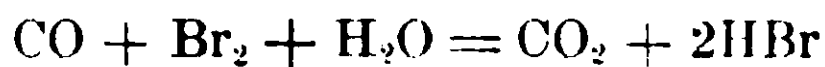
TABELLA IV.

Esper. N.	Gas usato	Condizioni di illuminazione	Tempo in ore	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combinato %
1	CO umido	Luce sol. diffusa	80	0,4718	0,2812	0,1906	40,39
2	» »	»	160	0,4241	0,2202	0,2039	48,07
3	CO »	Luce sol. diretta	32	0,4720	0,2548	0,2172	46,01

Tali risultati s'accordano dunque completamente con le previsioni già fatte. Confrontandoli con quelli già esposti nelle precedenti tabelle, si deduce infatti subito come l'azione dell'acqua sia senz'altro predominante sull'andamento della reazione.

In particolare ho ben potuto osservare questa volta un forte indebolimento nella colorazione della miscela gassosa (fatto che, come ho altrove notato, non apparve mai in modo sensibile nelle esperienze precedenti) e oltre a ciò un abbondante sviluppo di fumi bianchi all'atto dell'apertura della pipetta contro il fondo della boccia a titolazione. Essi erano da attribuirsi all'acido bromidrico presente dunque in notevole quantità nella miscela gassosa accanto all'acido carbonico e a minori quantità d'ossido di carbonio e vapori di bromo.

La presenza del gas acido bromidrico nella miscela, mi indusse a pensare che ove questo prodotto fosse stato in qualche modo sottratto alla fase gassosa o, almeno, la sua pressione parziale fosse stata diminuita il più possibile, nella reazione rappresentata dalla equazione:

$$CO + Br_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr$$

il sistema avrebbe potuto spostarsi del tutto o quasi da sinistra a destra. E per esempio doveva bastare allo scopo l'aggiunta di una quantità d'acqua tale che ne rimanesse sempre un eccesso sufficiente a formare una soluzione piuttosto diluita d'acido bromidrico.

In base a ciò ho ripetuto le esperienze precedenti nelle stesse condizioni ma facendo uso questa volta di un più considerevole eccesso d'acqua; precisamente di gr, 0,5 d'essa per una quantità di bromo press'a poco eguale. Inoltre a fine di tener conto anche di un'eventuale sensibile azione della luce sull'acqua di bromo, indipendentemente dalla presenza dell'ossido di carbonio, ho instituito una prova in azoto di confronto a quelle eseguite alla luce diffusa. Ho poi tenuto un saggio di confronto in ossido di carbonio all'oscuro, per stabilire il grado di influenza della luce in queste nuove condizioni.

TABELLA V.

Esper. N.	Gas usato	Condizioni di illuminazione	Tempo in ore	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combinato %
1	CO umido	Luce sol. diffusa	10	0,4964	0,3420	0,1544	31,10
2	»	»	40	0,4345	0,1816	0,2529	58,20
3	»	»	60	0,4860	0,1798	0,3062	63,00
4	»	»	160	0,4611	0,0924	0,3687	79,95
5	N_2 umido	»	160	0,5271	0,5205	0,0066	1,25
6	CO »	Luce sol. diretta	16	0,4160	0,1228	0,2932	70,48
7	» »	»	32	0,4607	0,0981	0,3626	78,7
8	CO »	Al rip. della luce	32	0,6345	0,5006	0,1339	21,1

In nessuna di queste esperienze ebbi a notare lo svolgimento di fumi bianchi di acido bromidrico, già osservato nelle prove precedenti. Questa volta dunque l'acqua aggiunta era in quantità sufficiente per sottrarre la maggior parte dell'acido bromidrico prodotto alla miscela gassosa e in conseguenza, concordemente alle previsioni, quasi l'80 % del bromo aggiunto era combinato già dopo 160 ore di esposizione alla luce diffusa (Esp. 4) o 32 di esposizione alla luce diretta (Esp. 7). Nelle corrispondenti prove con gr. 0,1 d'acqua, questo valore era invece inferiore al 50 % come si può vedere dai dati riportati nella Tabella IV.

Ciò risulta anche più evidente ove si pongano a confronto i numeri relativi alle velocità medie di combinazione calcolate al solito modo per dieci ore di esposizione alla luce diffusa come è fatto nel quadro seguente:

Tempo di illuminaz. in ore	Bromo combinato % in 10 ore nelle esperienze con grammi 0.1 d'acqua	0,5 d'acqua
10	—	31,10
40	—	14,55
60	—	10,50
80	5,01	—
160	3,00	4,99

Il che mostra, assieme ai dati offerti dalle tabelle, come la velocità di combinazione diminuisca più rapidamente nel primo caso. Infatti in questo, essa si abbassa già dopo 80 ore ad un valore medio

che nel secondo caso è realizzato soltanto dopo un tempo all'incirca doppio. Tuttavia è lecito dedurre da questi dati che anche con un sufficiente eccesso d'acqua si arriverà praticamente ad un equilibrio prima che tutto il bromo sia stato combinato.

L'esperienza 5) eseguita su azoto, mostra che la reazione fra il bromo e l'acqua in queste condizioni, è, se non nulla, per lo meno così lenta da essere del tutto trascurabile, considerato che già l'1 % circa del peso di bromo adoperato non si trova per cause indipendenti dalla reazione (1).

Interessante è poi notare che in queste circostanze la velocità di reazione diventa considerevole anche all'oscuro (pur mantenendosi però sempre inferiore a quella delle prove esposte alla luce) come dimostra la esperienza n. 8. Risulta da ciò che l'azione dell'acqua è predominante su quella della luce per lo svolgersi della reazione.

Che il fatto stia realmente così si potrà vedere ponendo a confronto, fra i dati esposti nelle tabelle I-V, quelli ottenuti con bromo di grado diverso d'umidità, posto a reagire in condizioni equivalenti per la durata e l'intensità dell'illuminazione.

Per esempio i valori ottenuti per 32^h di esposizione al sole che per maggior chiarezza io riassumo nella seguente Tabella VI.

TABELLA VI.

(32 ore alla luce solare diretta)

Grado d'umidità del bromo usato	Gas usato	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combin. %
Bromo da P_2O_5	CO secc. su P_2O_5	0,4400	0,4338	0,0102	2,29
» di Carlo Erba	CO » » H_2SO_4	0,5812	0,5260	0,0552	9,49
Br. di C. E. + gr. 0,1 d'acqua	CO umido	0,4720	0,2548	0,2172	46.01
Br. di C. E. + gr. 0,5 d'acqua	»	0,4607	0,0981	0,3626	78.7

(1) V. a proposito del comportamento dell'acqua di bromo alla luce anche il Gmelin-Kraut's Handb. d. anorg. Ch. Bd I Abt. 2 p. 230-233.

L'acqua ha dunque un'influenza tanto considerevole sull'andamento della reazione, da soverchiare fino a rendere quasi trascurabile l'azione catalizzatrice della luce.

Questa affermazione trova ancora il suo appoggio nei dati riassunti qui sotto nella Tabella VII, ricavata in modo analogo alla precedente, ma questa volta per le prove tenute al riparo dalla luce.

TABELLA VII.

(32 ore al buio).

Grado d'umidità del Bromo usato	Gas usato	Bromo usato gr.	Bromo trovato gr.	Bromo combin. gr.	Bromo combin. %
Bromo da P_2O_5	CO secc. su P_2O_5	0,2570	0,2569	0,0001	0,038
Bromo di Carlo Erba	CO » » H_2SO_4	0,4887	0,4841	0,0046	0,94
Br. di C. E. + gr. 0,5 d'acqua	CO umido	0,6345	0,5006	0,1339	21,1

Dunque, senza che perciò l'azione della luce resti esclusa, è da domandarsi se l'acqua non eserciti un ufficio addirittura indispensabile pel compiersi della reazione. Certo è in ogni modo che, quanto più accuratamente si cerca di evitarne la presenza e tanto meno la reazione stessa procede. Si può quindi prevedere che in ambiente assolutamente secco essa deve essere o nulla o assai piccola. Nel primo di questi due casi la reazione potrebbe interpretarsi anche in base alle reazioni 3) e 4) date più indietro, nel secondo invece soltanto alle 1)-2). Con quest'ultima spiegazione la reazione 1) potrebbe allora rappresentarsi come una reazione d'equilibrio in cui il sistema è quasi completamente spostato verso sinistra.

In ogni modo comunque si interpreti l'andamento del processo, poichè i prodotti di partenza e d'arrivo sono gli stessi, la equazione che esprime il fatto complessivo è identica in entrambi i casi, come s'è già indicato più indietro. Resterebbe, per la sua conferma, da dimostrare direttamente la formazione dell'acido carbonico, la cui presenza è del resto già provata per via indiretta, una volta constatata quella dell'acido bromidrico.

Si può tuttavia, volendo, eseguire la detta prova diretta in modo

semplice e rapido: facendo passare l'ossido di carbonio, proveniente da un gassometro, da prima su acqua di bromo e poi, previa eliminazione dei vapori di bromo (p. es. su soluzioni di bromuro potassico) attraverso ad acqua di barite. Con ciò si vedrà che dopo qualche tempo la barite presenta un intorbidamento ben netto anche se il contatto fra CO e Br avviene all'ordinaria luce diffusa d'un laboratorio.

Perchè però la dimostrazione sia esauriente anche con una semplice prova qualitativa, è meglio adottare nell'operazione le precauzioni seguenti:

Due gassometri pieni rispettivamente di ossido di carbonio puro e d'aria sono congiunti mediante tubi di gomma muniti di pinze e un tubo a T, con un sistema di boccie Drechsel non molto grandi e contenenti ordinatamente: una soluzione al 50 % di idrato potassico, una prima soluzione di idrato di bario, acqua (a fine di impedire il regresso dei vapori di bromo fino alla precedente boccia a barite), acqua satura di bromo, due soluzioni concentrate di bromuro potassico. una soluzione di idrato di bario. Quest'ultima è congiunta al resto dell'apparecchio mediante un rubinetto a tre vie allo scopo di far passare i gas provenienti dagli altri recipienti, o anche attraverso ad essa, o direttamente nell'aria. Finalmente due altri rubinetti a tre vie sono pure disposti opportunamente alle due estremità del gruppo di boccie a bromo e a bromuro a fine di poterle, eventualmente, isolare insieme da tutto il resto dell'apparecchio.

Facendo uso di questo dispositivo, si raggiunge il triplo scopo: Di poter far passare nell'apparecchio, secondo il bisogno, aria esente da CO_2 od ossido di carbonio, senza staccare le gomme; di liberare (mediante la corrente d'aria privata del suo acido carbonico attraverso alla soluzione di potassa) tutto l'apparecchio dell'anidride carbonica eventualmente presente senza che questa sia costretta a passare per l'ultima boccia a barite; finalmente, di far vedere come l'ossido di carbonio che lascia limpida la prima soluzione di idrato di bario in ogni caso, non intorbida la seconda se non quando è costretto a passare anche traverso all'acqua di bromo. Ciò che riesce particolarmente dimostrativo.

A fine poi di evitare che tracce di bromo sfuggendo dalle soluzioni di bromuro potassico vadano a finire nell'ultima boccia a barite è opportuno che la corrente di gas non sia troppo veloce (80-90 bolle al minuto, al massimo). Con ciò del resto, se l'operazione è condotta

bene, già dopo circa mezz'ora, anche alla luce diffusa del laboratorio, si vedrà nella seconda soluzione a idrato di bario un intorbidamento ben netto, mentre la prima è rimasta tuttavia perfettamente limpida.

Una prova quantitativa da me eseguita con questo metodo a fine di farmi un'idea dell'intensità della reazione iu tali condizioni ha dato i risultati che espongo nel quadro seguente nel quale i valori esposti sono ottenuti titolando l'eccesso di barite con HCl $^1/_{10}$ N e fenolftaleina, (la barite usata essendo a sua volta ca. $^1/_{10}$ N rispetto all' HCi stesso e precisamente 1 cmc. di essa corrispondendo a gr. 0,002226 di CO_2) dopo 2 h di passaggio dell'ossido di carbonio sul bromo.

Prova A { $Ba(OH)_2$ ca. $^1/_{10}$ N usati cmc. 25.6 corrisp. a gr. CO_2 0,056978 } { HCl $^1/_{10}$ N usati cc. 25.85 corr. a gr. CO_2 0,05697

Differenza CO_2 gr. 0,00001

Prova B { $Ba(OH)_2$ ca. $^1/_{10}$ N usati cc. 25.0 corrisp. a gr. CO_2 0,05565 } { HCl $^1/_{10}$ N usati cc. 24.4 corr. a gr. CO_2 0,05368

Differenza CO_2 gr. 0,00197

I numeri indicati per la *prova A*) corrispondono al saggio di controllo e cioè alla soluzione di barite posta, nell'apparecchio già descritto, prima della soluzione satura di bromo, mentre quelli indicati per la *prova B*) corrispondono a quella soluzione di barite che riceveva l'ossido di carbonio dopo il suo passaggio attraverso all'acqua di bromo. Come si vede la differenza che si ottiene nel primo caso è assai ben compresa nei limiti d'errore, mentre quella ottenuta nella prova B è molto sensibile.

Il risultato è dunque completamente dimostrativo.

Concludendo, dalle esperienze descritte si può dedurre quanto segue:

1) Anche operando in ambiente essiccato unicamente a mezzo di cloruro di calcio ed acido solforico e con bromo comune (non disidratato prima dell'uso) non fu mai osservata una reazione così spinta come quella notata dallo Schiel, nè per diminuzione nell'intensità di colorazione, che risultò del tutto inapprezzabile (pur rispetto a prove di confronto in azoto) anche dopo un tempo assai lungo, nè per diretta determinazione del bromo inalterato.

2) L'ossido di carbonio e il bromo reagiscono fra loro alla luce tanto meno, quanto più l'ambiente di reazione è secco, così che ricorrendo ai mezzi disidratanti più energici, come p. es. l'anidride fosforica. le quantità di bromo che entrano in reazione diventano assai piccole anche dopo molte ore di esposizione al sole.

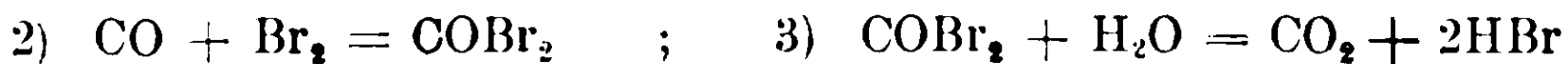
3) Per contro l'aggiunta di quantità crescenti, entro certi limiti, d'acqua, provoca la combinazione di quantità di bromo ed ossido di carbonio sempre maggiori, di modo che in queste condizioni si può effettivamente osservare dopo un certo tempo, una notevole diminuzione nell'intensità della colorazione fino a raggiungere come limite ultimo, la tinta lievemente gialliccia già osservata da Schiel. Però in queste condizioni l'ufficio esercitato dall'acqua è così importante da soverchiare di molto l'azione catalizzatrice della luce, così che la reazione può avvenire con una certa rapidità anche all'oscuro.

4) Data la velocità di reazione assai piccola, *ma mai nulla,* dell'ossido di carbonio e del bromo alla luce in ambiente il più possibilmente secco, la formazione di bromuro di carbonile sia pure in quantità estremamente piccola, sembra doversi ammettere. quantunque sia difficile acquistare certezza in proposito, data la grande difficoltà di escludere la presenza, nel sistema, di traccie, sia pur minime, d'acqua.

5) Siccome però nelle varie condizioni esposte. una reazione, sia pur con diverso grado di intensità, avviene e i prodotti finali sono l'acido carbonico e l'acido bromidrico, resta giustificata anche l'ipotesi da me già formulata che il bromuro di carbonile possa formarsi come prodotto intermedio nella reazione di ossidazione

$$1)\quad CO + Br_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr$$

così

$$2)\quad CO + Br_2 = COBr_2 \qquad ; \qquad 3)\quad COBr_2 + H_2O = CO_2 + 2HBr$$

Sottointendendo che nella equazione 2) l'equilibrio è già raggiunto per un valore assai piccolo del 2° membro, dimodochè la reazione può proseguire soltanto ove le quantità di questo vengano sottratte man mano che si formano.

Quest'ultimo ufficio è appunto esercitato dall'acqua secondo la equazione 3) così che i prodotti reali della reazione sono finalmente l'acido bromidrico e l'acido carbonico.

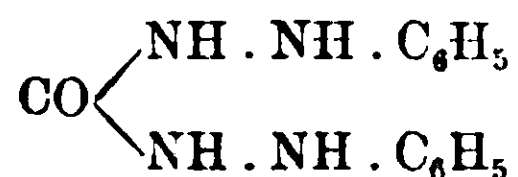
Palermo — Istituto di Chimica Tecnologica della R. Scuola d'Applicazione.

Su una reazione delle aldeidi con la difenilcarbazide. Nuovo metodo di preparazione degli ossitriazoli sostituiti.

Nota di BERNARDO ODDO ed E. FERRARI.

(Giunta il 5 marzo 1915).

L'urea della fenilidrazina o difenilcarbazide simmetrica:

$$CO\begin{cases} NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \\ NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5 \end{cases}$$

è stata studiata in quest'ultimo decennio unicamente nelle sue applicazioni in analisi volumetrica.

Usata per primo da uno di noi per il dosaggio volumetrico del rame, poi per quello del mercurio nei suoi sali al minimo, e per la determinazione del piombo e dell'acido solforico [1], venne successivamente impiegata da chimici diversi in altre determinazioni, come nel dosaggio colorimetrico del cromo [2] e del mercurio [3], e nella titolazione del ferro [4], con risultati il cui valore appare facilmente dalla grande sensibilità che la difenilcarbazide presenta nella ricerca qualitativa di alcuni elementi o gruppi. Una soluzione che contenga l'$^1/_{100\cdot000}$ di rame fornisce ancora un'intensa colorazione violetta, ed ancora più sensibile riesce la ricerca dell'acido cromico permettendo di svelarlo in soluzioni all'$^1/_{10\cdot000\cdot000}$, che non forniscono più la colorazione bleu dell'acido percromico per mezzo dell'acqua ossigenata [5].

Se a ciò si aggiunge la facilità di preparazione di questa carbazide, o il suo relativamente poco costoso prezzo d'acquisto [6], si comprende come essa venga già anche consigliata da ottimi trattatisti sia in analisi volumetrica che per ricerche qualitative [7].

(1) B. Oddo, Gazz. chim. ital. *33*, II. 134, (1903); B. Oddo, ibidem *33*, I, 666 (1909); B. Oddo e A. Beretta, ibidem *39*. I, 671 (1909).

(2) M. H. Moulin, Bull. soc. chim. *31*, 295 (1904).

(3) P. Menière, Comp. rend. do l'Ac. des Sc., *146*, 754 (1908).

(4) L. Brandt, Zeit. anal. Chem. *45*, 95 (1909); ibidem *53*, 1 e 729 (1914); O. L. Barnebei e S. R. Wilson, Journ. Amer. Ch. Soc. *35*, 156 (1913).

(5) Cazeneuve, Bull. soc. chim. *23*, 592, 701 (1900).

(6) La fabbrica Kahlbaum la tiene in vendita al prezzo di marchi 3,80 al decagr.

(7) Per quanto riguarda i dosaggi da me consigliati, facendo uso della difenilcarbazide. vedi L. L. de Koninck » Traité de Chimie analitique minerale qualitative et quantitative » III edition, t. III pag. 110 e 160. Ch. Beranger Edit., Paris (1913). B. Oddo.

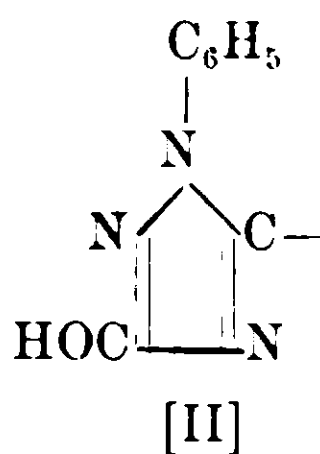
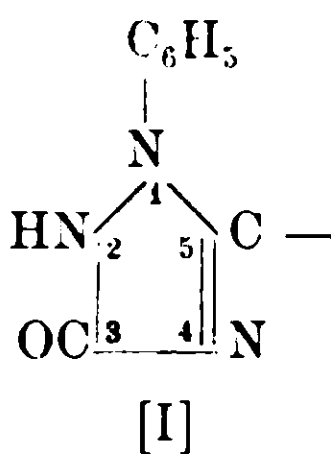
Per ragioni analoghe abbiamo pensato che meritasse di essere studiata in reazioni di condensazione con prodotti carbonici diversi, come le aldeidi, i chetoni, ed anche con l'etere acetacetico e l'acetiluretano, dei quali due ultimi sono particolarmente noti gl'interessanti prodotti di condensazione che hanno fornito con la fenilidrazina.

A questo scopo abbiamo incominciato a studiare le aldeidi e si è trovato che si condensano facilmente con la difenilcarbazide in soluzione acetica ed in presenza di acetato sodico fuso. I prodotti che ne risultano, il più delle volte di facile cristallizzazione, sono costituiti da derivati di uno stesso anello pentatomico; e cioè dell'1-fenil-1.2.4.triazolone-3 [I] o secondo la sua forma tautomera dell'1-fenil-3.ossi-1.2.4.triazolo [II]:

C_6H_5
|
N
HN^{2} ⁄ ^{1} ⟍ ^{5}C —
OC^{3} — ^{4}N

[I]

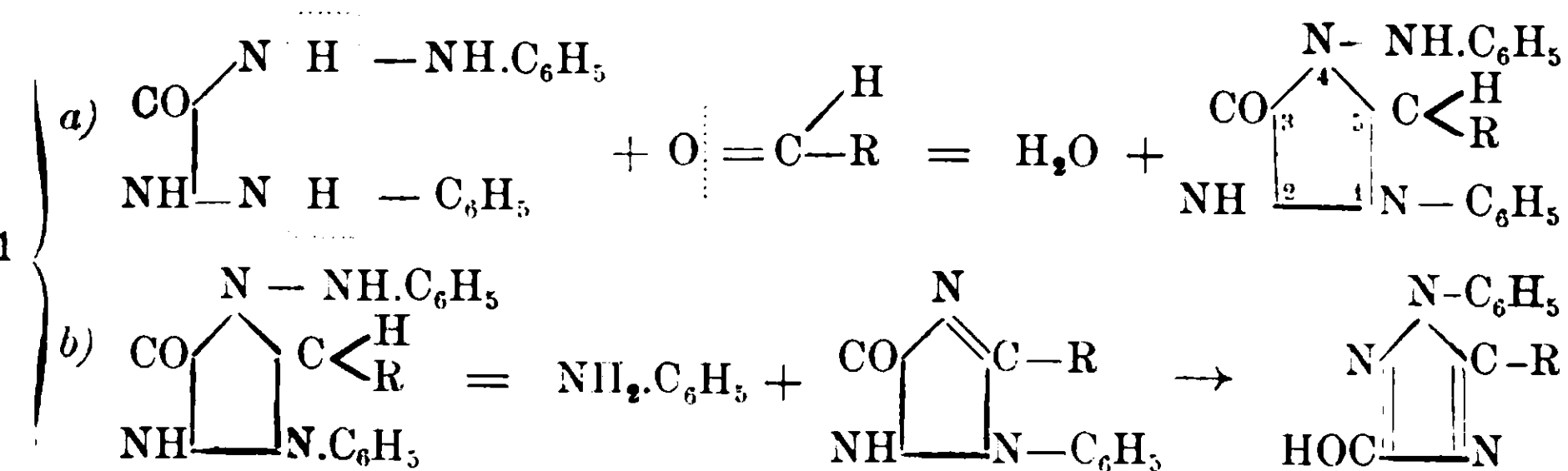
C_6H_5
|
N
N ⁄ ⟍ C—
HOC — N

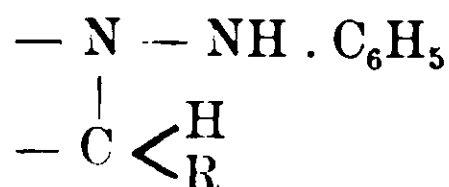
[II]

Come prodotto costante di reazione, vi si trova anche l'anilina; riesce così evidente quale debba essere lo svolgimento di essa. Due coppie di equazioni si mostrano a priori ugualmente dimostrative.

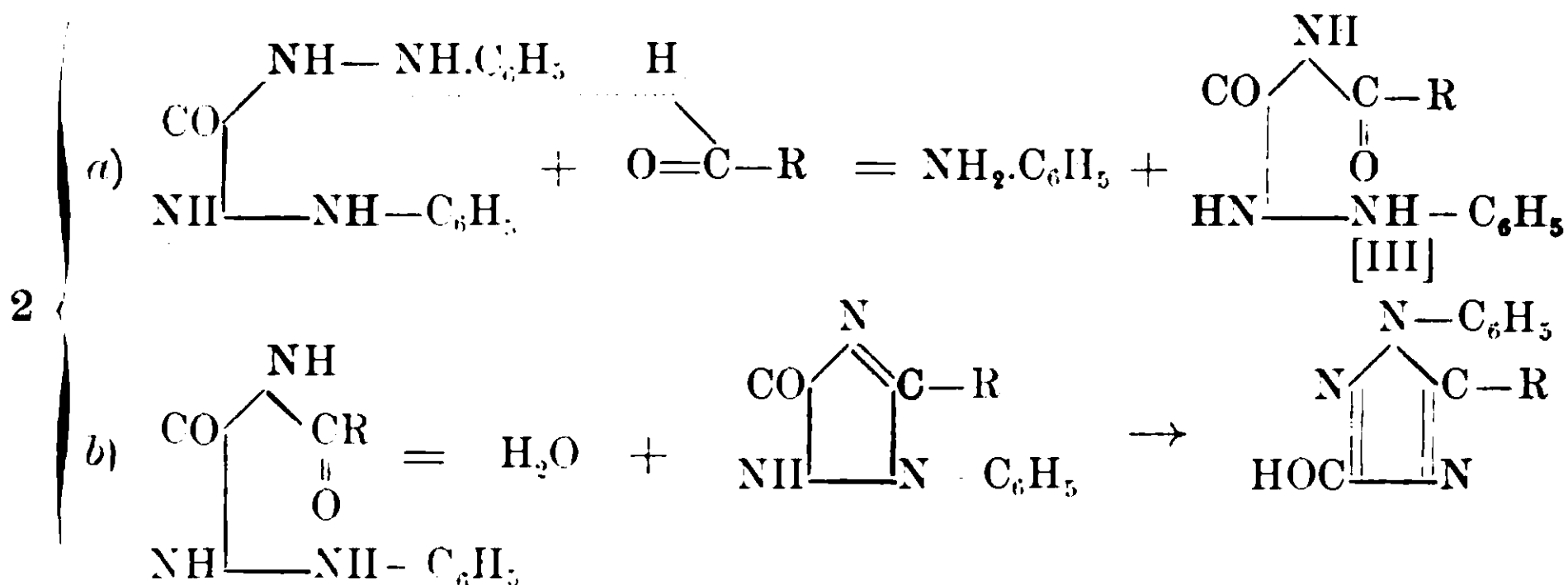
Nella prima seguente coppia:

1

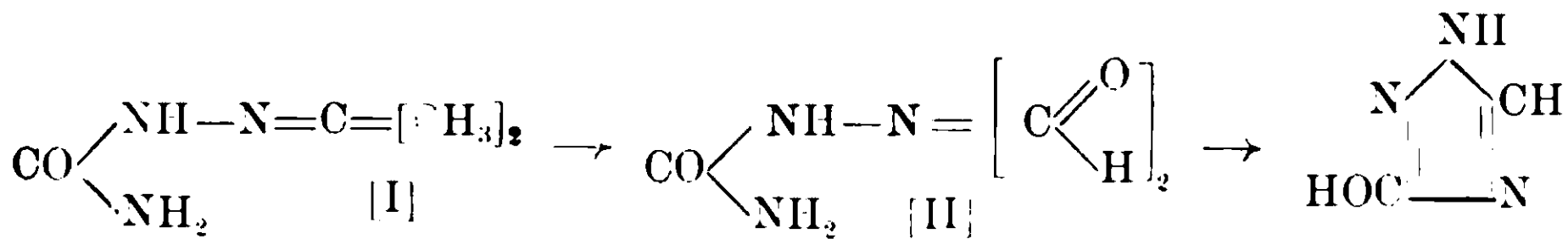
a) $CO\begin{matrix} N\,H-NH.C_6H_5 \\ NH-N\,H-C_6H_5 \end{matrix} + O=C\begin{matrix}H\\-R\end{matrix} = H_2O +$ $CO\begin{matrix} N-NH.C_6H_5 \\ \quad C<^H_R \\ NH-N-C_6H_5 \end{matrix}$

b) $CO\begin{matrix} N-NH.C_6H_5 \\ \quad C<^H_R \\ NH-N.C_6H_5 \end{matrix} = NH_2.C_6H_5 +$ $CO\begin{matrix} N \\ \quad C-R \\ NH-N-C_6H_5 \end{matrix} \rightarrow$ $\begin{matrix} N-C_6H_5 \\ N\quad C-R \\ HOC-N \end{matrix}$

la formazione del nucleo pentatomico avverrebbe in un primo tempo, mentre l'anilina si eliminerebbe successivamente per la labilità dell'idrogeno metinico dell'aggruppamento

$$\begin{matrix} -N-NH\,.\,C_6H_5 \\ | \\ -C<^H_R \end{matrix}$$

Nella seguente seconda coppia invece:

$$2\begin{cases} a) & CO\langle{NH-NH.C_6H_5 \atop NH-NH-C_6H_5} + O{=}\overset{H}{C}-R = NH_2.C_6H_5 + \text{[III]: CO, NH, C-R, }\overset{\|}{O}\text{, HN—NH}-C_6H_5 \\ b) & \text{[III]} = H_2O + \text{(CO, N, C-R, NH—N } C_6H_5) \rightarrow \text{(N}-C_6H_5\text{, N, C-R, HOC—N)} \end{cases}$$

si avrebbe prima separazione di anilina, e formazione poi di un'acil- (o aril-) fenilsemicarbazide [III] che per eliminazione di una molecola di acqua darebbe l'anello ossitriazolico.

Quest' ultimo schema trova riscontro nella preparazione del 3.ossi-1.2.4.triazolo libero per riscaldamento del semicarbazone dell'acetone [I] con acido formico (1), e per il quale si ammette la produzione temporanea di una diformilsemicarbazide [II]:

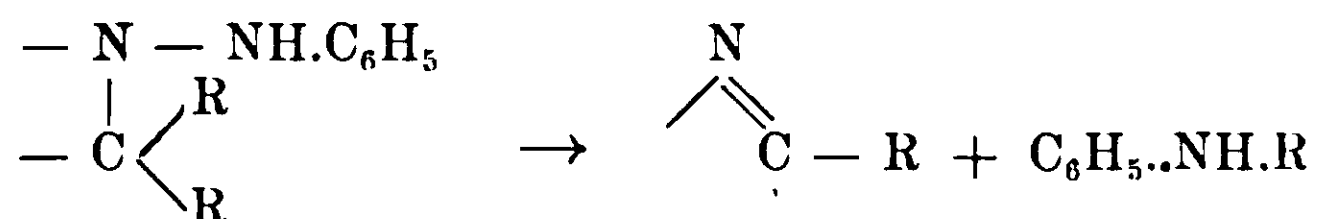
$$CO\langle{NH-N{=}C{=}[CH_3]_2 \atop NH_2}\ \text{[I]} \rightarrow CO\langle{NH-N{=}\left[C\langle{O \atop H}\right]_2 \atop NH_2}\ \text{[II]} \rightarrow \text{(NH, N, CH, HOC—N)}$$

La formazione però degli ossitriazoli sostituiti passando per i derivati acilici o arilici della fenilsemicarbazide, secondo il metodo di O. Widmann, non avviene che solo per i termini superiori (2); ed anche per questi il meccanismo di reazione non può ritenersi applicabile a tutti, non essendosi, ad es., potuto condensare in alcun modo la benzoilfenilsemicarbazide in difenilossitriazolo (3).

Come meccanismo d'azione quindi nel nostro processo rimane più attendibile la prima coppia di equazioni e la sua conferma ci sarà data dallo studio che faremo quanto prima dei chetoni, per i quali ci siamo limitati a vedere con qualche termine (acetone ordinario, metilpropilchetone ed acetofenone) che nelle condizioni di esperienza usate per le aldeidi non avviene condensazione, difficoltà che, se superata, potrebbe preludere ad una stabilità maggiore dell'aggruppa-

(1) O. Widmann e A. Cleve, *31*, 378 (1898).
(2) Berichte, *26*, 948 (1893); ibidem, *29*, 1946 (1896).
(3) G. Young e H. Annable, Chem. Soc., *71*, 200.

mento $\begin{matrix} -\mathrm{N}-\mathrm{NH.C_6H_5} \\ | \\ -\mathrm{C}\!<^{\mathrm{R}}_{\mathrm{R}} \end{matrix}$ derivante dai chetoni, rispetto a quello analogo delle aldeidi, che contiene di diverso l'idrogeno labile al posto di un alchile.

Su questo punto crediamo anzi fin d'ora che meriti di essere posta in rilievo la formazione costante dell'anilina nella nostra reazione. Questa base si forma solo se presente un gruppo aldeidico; i chetoni invece, pur ammettendo che la reazione possa compiersi in modo analogo, non possono condurre che ad un'anilina sostituita

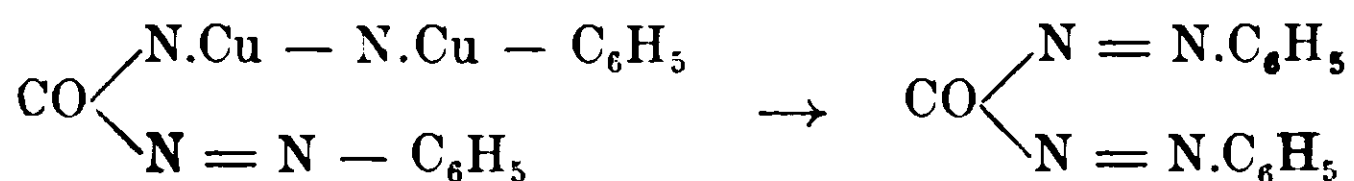
$$\begin{matrix} -\mathrm{N}-\mathrm{NH.C_6H_5} \\ | \\ -\mathrm{C}\!<^{\mathrm{R}}_{\mathrm{R}} \end{matrix} \quad \rightarrow \quad \begin{matrix} \mathrm{N} \\ /\!\!\!\!\diagdown\!\!\!\diagdown \\ \mathrm{C} \end{matrix} - \mathrm{R} + \mathrm{C_6H_5..NH.R}$$

Da ciò quindi un mezzo sensibilissimo di investigazione della funzionalità aldeidica (anche a non voler tener conto degli ossitriazoli sostituiti a cui si arriva), basandone la ricerca sulla presenza della suddetta amina primaria facilmente separabile e riconoscibile specialmente dalle sue reazioni con ipoclorito di calcio o di sodio, sensibile all'$^1/_{26000}$; con la reazione indofenolica (sensibile fino all'$^1/_{70000}$); con l'acqua di bromo per formazione di tribromoanilina (sensibile fino all'$^1/_{69000}$); o infine con acido nitroso per formazione di cloruro di diazoniobenzene e successiva copulazione con β-naftolo.

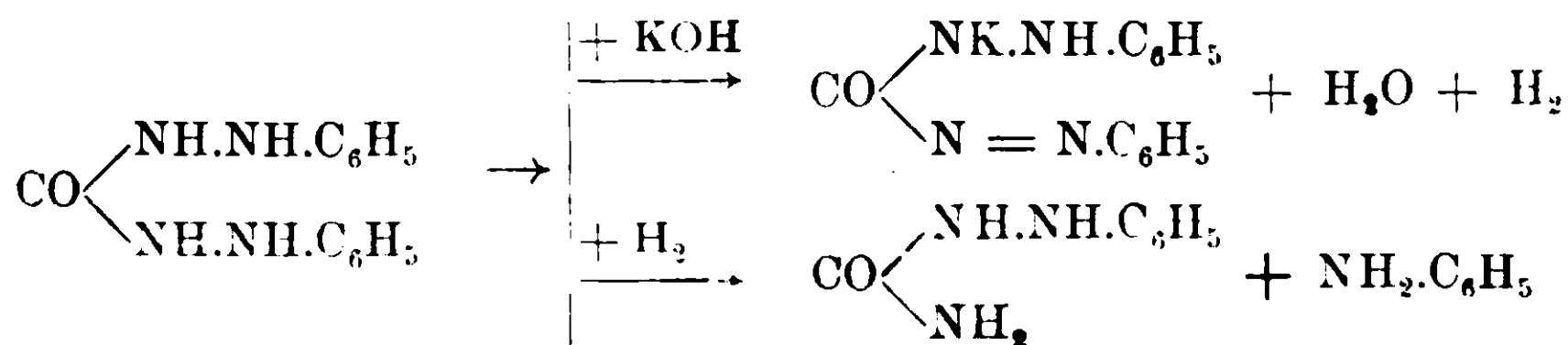
Ci siamo domandati però se la difenilcarbazide nelle condizioni di condensazione da noi finora usate (ebollizione della sua soluzione in acido acetico glaciale in presenza di acetato sodico fuso e per il periodo di un'ora a quattro) o di estrazione (estrazione con etere, o distillazione a vapor d'acqua previa alcalinizzazione della soluzione acetica con idrato potassico) non possa da sola, cioè in assenza di aldeidi, fornire delle quantità di anilina apprezzabili mediante le suddette reazioni.

Il dubbio veniva giustificato dal fatto che la difenilcarbazide in condizioni varie [1], per quanto diverse dalla nostra, può trasformarsi in difenilcarbazone: $\mathrm{CO}\!<^{\mathrm{NH\,.\,NH\,.\,C_6H_5}}_{\mathrm{N\,=\,N\,-\,C_6H_5}}$; e per semplice riscaldamento a b. m. con acido cloridrico diluito dà, assieme a prodotti re-

(1) Skinner e Kuhemann, Bull. soc. chim. *53*, **551**; Heller, Annalen, **263**, 274 (1891).

sinosi, specialmente dell'anilina [1]. Mentre poi alcuni carbazoni metallici bisostituiti possono trasformarsi con perdita del metallo in carbodiazide instabile:

$$CO\begin{cases} N.Cu - N.Cu - C_6H_5 \\ N = N - C_6H_5 \end{cases} \longrightarrow CO\begin{cases} N = N.C_6H_5 \\ N = N.C_6H_5 \end{cases}$$

il difenilcarbazone potassico o sodico, ottenuti per riscaldamento dei rispettivi idrati in soluzione alcoolica con difenilcarbazide [2], reagiscono per doppio scambio solo molecola a molecola, e l'idrogeno che dovrebbe svilupparsi trasforma altra difenilcarbazide in anilina e fenilsemicarbazide, come appare dallo schema seguente:

$$CO\begin{cases} NH.NH.C_6H_5 \\ NH.NH.C_6H_5 \end{cases} \longrightarrow \begin{cases} \xrightarrow{+ KOH} CO\begin{cases} NK.NH.C_6H_5 \\ N = N.C_6H_5 \end{cases} + H_2O + H_2 \\ \xrightarrow{+ H_2} CO\begin{cases} NH.NH.C_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} + NH_2.C_6H_5 \end{cases}$$

Abbiamo quindi eseguito una serie di esperienze e ne riportiamo qualcuna.

Gr. 1 di difenilcarbazide vennero sciolti in 6 cc. di acido acetico glaciale e messi a ricadere per quattro ore (durata di tempo massima raggiunta finora nelle nostre esperienze con le aldeidi) in presenza di un pezzettino di acetato sodico fuso. Dopo raffreddamento si versò la soluzione acetica in acqua. Un po' di questa soluzione filtrata diede appena una leggera opalescenza giallastra, mentre in una prova di confronto fatta su una soluzione di anilina pura all'$^1/_{25000}$ e resa fortemente acida per acido acetico si ebbe un deciso precipitato bianco di tribromoanilina.

Risultato negativo si ebbe nella ricerca indofenolica e con ipoclorito sodico; quest'ultimo reattivo d'altra parte non agisce con soluzioni di anilina che abbiano già una diluizione a $^1/_{10000}$ qualora siano fortemente acide per acido acetico, come ci siamo assicurati con una prova in bianco.

Il rimanente della soluzione acquosa-acetica, assieme al precipitato di difenilcarbazide formatosi, venne distillato a vapor d'acqua.

[1] Heller, l. c.
[2] Cazeneuve, l. c.

Si raccolsero 100 cc. di distillato; presentavano reazione nettamente acida. Trascurando l'ipoclorito sodico per la ragione suddetta, si provò la reazione della tribromoanilina; si ottenne, come nel caso precedente, solo una leggera opalescenza giallastra e nulla con la reazione indofenolica.

Il rimanente distillato acido per acido acetico si addizionò di due a tre gocce di acido cloridrico concentrato e venne evaporato a b. m. Il residuo era appena apprezzabile; ripreso con poca acqua impartì reazione debolmente acida. Ripetendo su questa soluzione il saggio con ipoclorito si ebbe una leggera *nuance* violetta, ben diversa dalla *colorazione* violetta che si ottiene ancora con una soluzione di confronto di anilina pura all'$^1/_{25000}$. Risultati analoghi e forse meno netti si ebbero col saggio della tribromoanilina e con la reazione indofenolica.

La difenilcarbazide quindi per ebollizione con acido acetico glaciale ed in presenza di acetato sodico fuso e per successiva ebollizione con acido acetico acquoso non dà che tracce piccolissime di anilina, il cui minimo valore non può sfuggire con prove di soluzioni di anilina pura all'$^1/_{25000}$.

Dalla suriportata esperienza risulta inoltre che tracce, per quanto piccole, di anilina sono separabili a vapor d'acqua, operando la distillazione anche in ambiente fortemente acido per acido acetico. D'altra parte è noto che la maggior parte dei sali organici dell'anilina (acetato, succinato tartrato, citrato, ossalato neutro) sono decomponibili totalmente o in parte per distillazione a vapore [1]. Solo l'ossalato acido di anilina si decompone molto debolmente. Ciò ci dispensava dal ripetere la distillazione a vapore neutralizzando prima esattamente l'eccesso di acido acetico; tuttavia abbiamo voluto averne la conferma, ed operando su nuova difenilcarbazide, bollita prima con acido acetico glaciale ed in presenza di acetato sodico fuso, abbiamo raccolto altre tre distillati: quello da ambiente neutro (distillato A.), un secondo da ambiente alcalino (distillato B) ed un terzo infine da ambiente fortemente alcalino (distillato C).

Distillato A. — Se ne raccolsero 100 cc.; era neutro al tornasole. Piccole porzioni diverse trattate con ipoclorito sodico; con acqua di bromo; con ipoclorito sodico e soluzione ammoniacale di fenolo (rea-

[1] Reverdin e de la Harpe, Bull. soc. chim. 3ª serie, 1, 596 (1889).

zione indofenolica), diedero risultato decisamente negativo col primo, una leggerissima opalescenza col bromo, ed una colorazione rosa leggera e fugacissima col terzo reattivo. La rimanente soluzione acidificata leggermente con acido cloridrico venne evaporata a b. m. Il residuo ripreso con poca acqua impartì a questa reazione debolmente acida. Ripetendo i saggi su questa soluzione si ottennero gli stessi risultati di prima.

Distillato B. — Era 100 cc.; reazione neutra. Risultati del tutto identici a quelli ottenuti col distillato precedente.

Distillato C. — Era 100 cc.; e proveniva dalla soluzione della difenilcarbazide fortemente alcalina per idrato potassico. Aveva reazione neutra ed odore che ricordava un po' quello della fenilidrazina. Eseguendo su di esso le reazioni sudette si ebbero tutte nettamente positive.

Perchè la difenilcarbazide quindi distillata a vapor d'acqua subisca una decomposizione profonda con produzione netta, fra l'altro di anilina, occorre compire la distillazione in ambiente fortemente alcalino, condizione che non si richiede per nulla per la nostra reazione, bastando distillare in ambiente acido per acido acetico, neutro o appena alcalino. Essa quindi acquista, come avevamo previsto, un duplice valore diagnostico per la funzionalità aldeidica: la formazione degli ossitriazoli sostituiti e la ricerca qualitativa fondata sulla formazione dell'anilina.

Un altro mezzo a cui abbiamo accennato per l'isolamento dell'anilina è l'estrazione con etere della soluzione acetica previa alcalinizzazione; su di esso non crediamo necessario insistere, perdendo di valore rispetto a quello più semplice della distillazione a vapore d'acqua, che ci fornisce subito l'anilina, mista tutto al più. ad un po' dell'aldeide, che non ha preso parte alla reazione, essendo i fenilossitriazoli sostituiti non volatili o difficilmente volatili a vapore.

Ricorderemo invece che per l'anilina si conoscono anche dei metodi di dosaggio e di separazione da aniline sostituite, [1] ai quali si potrebbe anche ricorrere nei rapporti con la funzionalità cheto-

[2] B. M. **Margosche**, Die chemische Analyse, XIX-XX Band: Der Nachweis organischer Verbindungen. Ausgewählte Reaktionen und Verfahren von L. Rosenthaler, pag. 543; F. Enke, Stuttgart (1914). — Reverdin e de la Harpe, l. c.; idem, Bull. soc. chim. 3° serie, II. 482 (1883). — **M.** H. Giraud, idem, 3° serie. II, 142 (1889).

nica; e non ci sembra fuori luogo ricordare infine che sia i prodotti di addizione che di condenzazione che le aldeidi forniscono con l'anilina, non possono formarsi nelle condizioni di esperienza richieste dalla nostra reazione.

Gli ossitriazoli sostituiti che descriviamo in questa Nota, termini tutti nuovi ad eccezione di tre. provengono dalle aldeidi seguenti: benzoica, p. toluica, salicilica, anisica o.nitrobenzoica, m.nitrobenzoica, cinnammica. piperonilica e metilprotocatechica (vaniglina).

La loro velocità di combinazione non è però sensibilmente uguale per tutte. Così con l'aldeide salicilica è stato necessario di prolungare il periodo di riscaldamento della miscela in soluzione acetica, senza tuttavia che si sia riusciti ad ottenere rendimenti vicini a quelli delle altre aldeidi, i quali oscillano dal 70 al 90 % del teorico. Anche il gruppo nitrico esercita un' influenza ritardatrice, ma pure se in posizione orto; la metanitrobenzaldeide, reagisce in un minor tempo. e nei rapporti con l'aldeide salicilica possiamo aggiungere che la vaniglina, che contiene un'ossidrile, ma in posizione para rispetto al gruppo aldeidico, reagisce pur'essa più facilmente.

Sembra quindi che sia la posizione orto che eserciti quest'azione ritardatrice; sono noti infatti altri esempi di resistenza a reagire, sia per l'aldeide salicilica che per la o.nitrobenzaldeide [1].

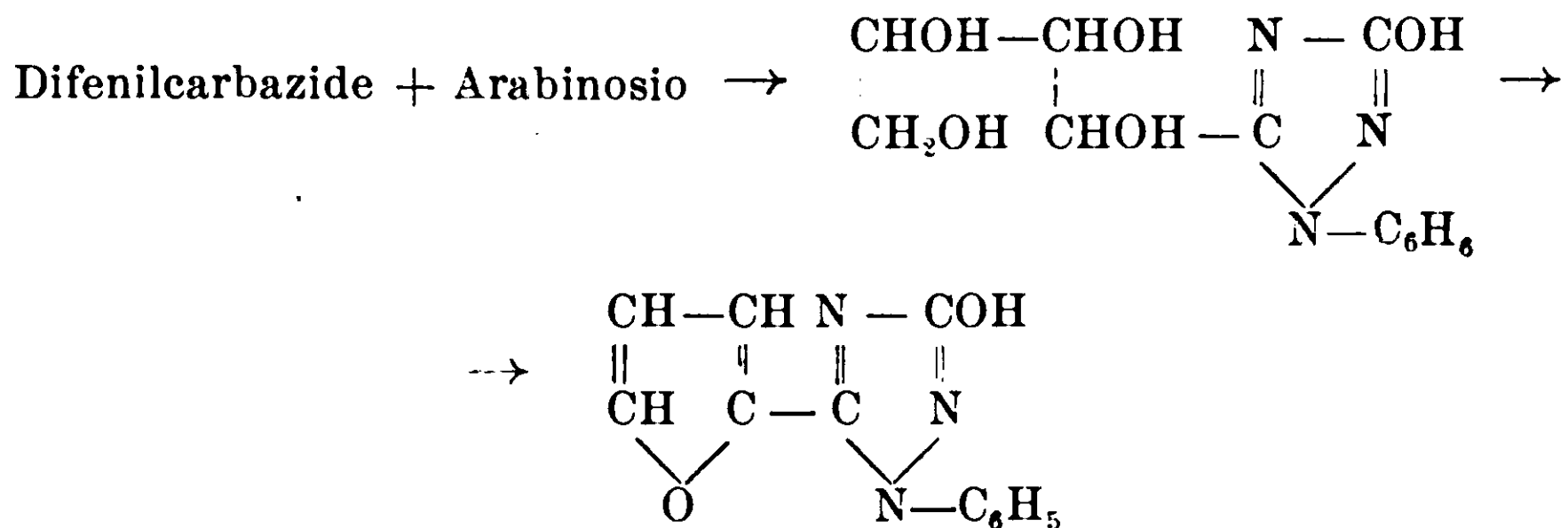
Un'altra condensazione che abbiamo ottenuta è quella col furfurolo; per essa ci siamo limitati finora a separare e riconoscere l'anilina. Particolarmente degno di nota si mostra poi la condensazione del glucosio.

Con esso, riuscitaci positiva la reazione dell'anilina, si sono incontrati delle difficoltà nella purificazione del glucosofenilossitriazolo. Il prodotto ottenuto finora che contiene azoto, si presenta come polvere rosso-mattone a p. di fus. intorno a 180° con decomposizione. Di esso riferiremo in altro lavoro quando avremo provati altri zuccheri aldeidici, assieme a dialdeidi, che lasciano prevedere la formazione di doppi nuclei ossitriazolici:

[1] Fra le più recenti vedi: Paternò, Sintesi in chimica organica per mezzo della luce. Gazz. chim. ital., **44**, I, **153** (**1914**); A. Meyer, Ann. de Chimie, t. I, **252** (**1914**).

```
                                      C6H5   C6H5
                                       |      |
                                       N      N
                                      / \    / \
Difenilcarbazide + Gliossal  →       N   C — C   N
                                     ||  ||  ||  ||
                                    HOC — N  N — COH
```

mentre dall'impiego di pentosi ed aldoesosi appare possibile l'ulteriore condensazione furfurolica:

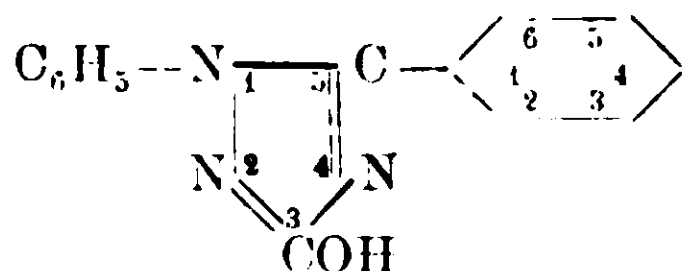
```
                                    CHOH—CHOH   N — COH
Difenilcarbazide + Arabinosio  →        |       ||   ||     →
                                    CH2OH CHOH — C    N
                                                  \  /
                                                  N—C6H6

                    CH—CH N — COH
              →     ||  ||  ||  ||
                    CH  C — C   N
                     \ /    \  /
                      O     N—C6H5
```

con formazione in questo caso dell'identico prodotto che si ottiene dall'aldeide furfurica. Se poi si aggiunge anche l'aldeide pirrolica e l'aldeide tiofenica, riesce evidente come possa completarsi la serie delle condensazioni per arrivare a coppie di nuclei eterociclici diversi.

Nella tabella seguente riassumiamo i p. di fus. dei corpi ottenuti; quelli corrispondenti degli acetilderivati e alcune reazioni comuni ai diversi termini.

Aldeide	Ossitriazoli	p. di fus.	Acetilderivato p. di fus.	Reaz. comuni
Benzoica	Difenilossitriazolo	288°	133°	In soluz. alcoolica forniscono con cloruro ferrico la reazione enolica.
p-Toluica	Tolilfenilossitriazolo	275-76°	107°	
Salicilica	Ossifenil-fenilossitriazolo	297°	100°	Solubili in ac. cloridrico concentrato.
Anisica	Metossifenil-fenilossitriazolo	300°	112°	Dalle soluz. cloridriche si separano i cloridrati cristallini.
o-Nitrobenzoica	o-Nitrofenil-fenilossitriazolo	243 44°	(olio incristailizzabile).	
m-Nitrobenzoica	m-Nitrofenil-fenilossitriazolo	276-77°	118°	Le soluz. acide rimanenti dànno dei precipitati con alcuni dei più comuni reattivi degli alcaloidi (clor. d'oro, ioduri doppi, ecc.).
Cinnammica	Fenilvinil-fenil-ossitriazolo	286°	118°	
Piperonilica	Metilendiossifenil-fenilossitriazolo	274°	123°	Solubili in ac. solforico conc.
Metilprotocatechica	Ossi-metossifenil-fenilossitriazolo	299°-301°	149°	Solubili negli idrati alcalini.

Difenilossitriazolo

(3-ossi-1-5-difenil-1-2-4-triazolo).

$$C_6H_5-N_1 - C_5 - C_6H_5$$
$$N_2 \quad N_4$$
$$C_3OH$$

Gr. 2,4 di difenilcarbazide sciolti in 20 cc. di acido acetico glaciale vennero addizionati della quantità molecolare, in piccolo eccesso, di aldeide benzoica e di poco acetato sodico fuso, e messi a ricadere per due ore. Versando poi il soluto freddo in acqua si ebbe un precipitato giallo pastoso, che diventò bianco neutralizzando la maggior parte dell'acido acetico con carbonato alcalino in polvere.

Nelle acque filtrate e distillate a vapor d'acqua si fece la ricerca dell'anilina, che riuscì positiva; di essa trascuriamo di occuparci nella preparazione dei successivi termini.

Il precipitato lavato, asciugato e cristallizzato da etere acetico si ottenne in aghi bianchi, lucenti a p. di fus. 288°. Sono solubili in etere acetico a caldo, poco solubili anche a caldo in benzolo e ligroina; poco solubili in alcool a freddo, sufficientemente a caldo.

Con i sali di rame non forniscono più la reazione della difenilcarbazide. Si sciolgono facilmente in acido cloridrico e solforico concentrato dando liquido incoloro, e sono pure solubili negli idrati alcalini anche non molto concentrati.

Non si combinano con la fenilidrazina. Gr. 0,3 di prodotto e gr. 0,15 di fenilidrazina in soluzione acetica, dopo un'ora di ebollizione rimasero inalterati.

All'analisi, dopo essicamento su acido solforico e paraffina, diedero i seguenti risultati:

1) Sostanza impiegata gr. 0,2002: CO_2 gr. 0,5207; H_2O gr. 0,0901.

2) Sostanza impiegata gr. 0,1483: CO_2 gr. 0,3857; H_2O gr. 0.0598.

3) Sostanza impiegata gr. 0,1380: N cc. 21,40 a 14°,5 e a 753 mm. di pressione.

	Trovato			Calcolato per $C_{14}H_{11}N_3O$
	I	II	III	
C	70,92	70,93	—	70,85
H	5,00	4,48	—	4,67
N	—	—	17.94	17,72

Il peso molecolare venne determinato crioscopicamente in acido acetico.

	C %	Δ	M
1)	0,8874	0°,160	216,30
2)	1,1780	0°,209	219.00
3)	1,4442	0°,258	218.31

Non fu possibile fare altre determinazioni, non sciogliendosi il prodotto al di là della terza concentrazione che molto stentatamente.

Per la formola $C_{14}H_{11}N_3O$ si calcola M = 237,11. Gli stessi risultati che con l'acido acetico abbiamo ottenuto usando il fenolo come solvente crioscopico; crediamo inutili riportarli.

Dall'insieme del suo comportamento risulta che il composto è effettivamente un difenilossitriazolo; il suo modo di formazione poi non lascia dubbio che sia un derivato del 1-2-4-triazolone-3 o 3-ossi-1-2-4-triazolo, identico a quello che si forma per ossidazione con Fe_2Cl_6 di un miscuglio di benzaldeide e fenilsemicarbazide [1]. Esso mentre non si combina con la fenilidrazina, fornisce nettamente la reazione enolica con Fe_2Cl_6, e dà per ebollizione con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso l'acetilderivato, che cristallizza in scagliette bianche, a p. di fus. 133° se purificato dalla ligroina. Per saponificazione si riottiene il prodotto di partenza a p. di fus. 288°.

Si è detto che il difenilossitroazolo oltre a sciogliersi abbastanza facilmente negli idrati alcalini è pure solubile in acido cloridrico concentrato. La soluzione cloridrica però dopo poco tempo s'intorbida ed è il cloridrato corrispondente che si separa in piccoli aghi bianchi, che lasciati all'aria perdono, a poco a poco, tutto l'acido cloridrico. Comportamento simile si è trovato per altri derivati ossitriazolici. La separazione del cloridrato non è però mai quantitativa. Così dopo filtrazione mentre non si ottiene nemmeno intorbidamento con $PtCl_4$, si ottengono invece dei precipitati con altri reattivi degli alcaloidi, compreso il cloruro d'oro; e cioè:

con *ioduro di potassio e mercurio* precipitato bianco;

con *acido fosfotungstico* precipitato bianco;

con *ioduro di bismuto e potassio* precipitato rosso-mattone con successiva riduzione;

con *acido fosfomolibdico* precipitato giallo-citrino;

con soluzione di *bromo in bromuro potassico* precipitato giallo arancio;

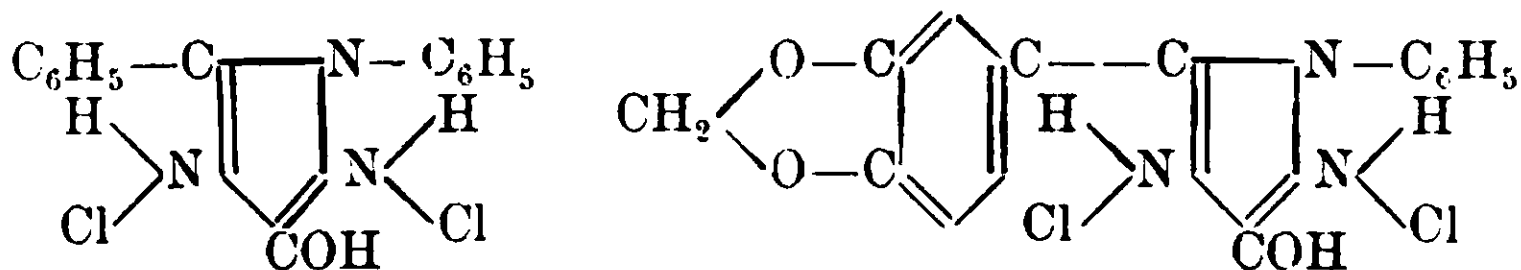
con *cloruro d'oro* precipitato giallo.

Un cloroaurato che, come vedremo più avanti, abbiamo isolato ed analizzato è quello del p-tolilfenilossitriazolo.

I cloridrati si possono anche ottenere agevolmente, sospendendo il derivato ossitriazolo in etere anidro e saturando con una corrente di acido cloridrico puro e secco.

In queste condizioni possono essere fissate anche due molecole di acido, come si è constatato col fenilossitriazolo e col metilendiossifenil-fenilossitriazolo. L'attacco secondo le formole seguenti:

[1] G. Yonng, l. c.

```
C6H5—C━━━N—C6H5              O—C//\C——C━━━N—C6H5
H\   ‖    |   /H         CH2<   |   ‖ H\  ‖    |  /H
  >N  \  //N<                O—C\\ /  >N  \  // N<
Cl/    COH    \Cl                   Cl/    COH    \Cl
```

ci sembra giustificato dalla negatività dell'azoto in posizione -1- (per la presenza del radicale fenico) maggiore che negli azoti nel posto -2- e -4-.

La formazione poi di un dicloridrato anche per il difenilossitriazolo esclude che una molecola di acido possa essersi fissata sul gruppo diossimetilenico, come evidentemente avviene nel piperonal che fornisce oltre ad un monocloridrato, comune ad altre sostanze aldeidiche, anche un dicloridrato [1].

Dalle soluzioni degli ossitriazoli sostituiti in acido cloridrico concentrato, i cloridrati che si separano contengono sempre una sola molecola di acido, per cui le deboli proprietà basiche dell'anello fenilossitriazolico rimangono influenzate, come del resto avviene in molti altri casi, dal mezzo solvente anidro. Tuttavia ogni tentativo di ottenere i picrati corrispondenti, impiegando quantità equimoleoolari di acido picrico disciolto in solventi anidri diversi, ci riuscì vano.

Bicloridrato del difenilossitriazolo: $C_{14}H_{13}ON_3 + 2HCl$. Il difenilossitriazolo, e così pure tutti gli altri derivati ossitriazolici che descriviamo in questo lavoro, è poco solubile in etere. Sospendendolo in etere anidro e facendovi passare una corrente di HCl puro e secco a poco a poco si discioglie, mentre l'etere assume una intensa colorazione violetta. Insistendo nel passaggio della corrente e raffreddando con ghiaccio si ha soluzione completa e la tinta violetta diviene meno intensa. La soluzione eterea limpida così ottenuta messa allora ad evaporare nel vuoto su acido solforico e paraffina, lascia una polvere cristallina bianca con dei riflessi giallastri che riscaldati in tubicino incomincia ad annerirsi verso 200° per fondere come il prodotto di partenza a 288°.

Gr. 0,1178 di sostanza sospesi in acqua richiesero cc. 77,60 di NaOH $\frac{N}{100}$ corrispondenti a gr. 0.028285 di acido cloridrico.

Trovato %: HCl 23,99; Calcolato per $C_{14}H_{13}ON_3 + 2HCl$: HCl 23,59.

[1] Vorländer, Liebig's Annalen. *341*, 20 (1905).

In queste come nelle successive titolazioni di HCl, la decomposizione dei cloridrati sospesi in acqua, venne favorita riscaldandoli a b. m.

Tolilfenilossitriazolo (*5-(4-metilfenil)1-fenil-3-ossi-1.2.4. triazolo*).

$$\begin{array}{l} C_6H_5-N-\!\!-C-C_6H_4.CH_3 \\ \quad\quad\quad (1)\quad (4) \\ N \quad\quad N \\ \quad COH \end{array}$$

Questo corpo non ancora conosciuto ed isomero del 5-fenil-1-(4.metilfenil)-3-ossi-1.2.4-triazolo, si ottiene in condizioni analoghe al termine precedente. S'impiegarono gr. 2,4 di difenilcarbazide per gr. 1,20 di aldeide p.toluica e come solvente cc. 20 di acido acetico glaciale. Si fece bollire a ricadere per due ore, in presenza di poco acetato sodico.

Versando la soluzione acetica in acqua si ottenne un precipitato gommoso, che diventò polverulento neutralizzando la maggior parte dell'acido acetico. Il precipitato raccolto su filtro venne cristallizzato da alcool. Si ottenne un primo deposito bianco cristallizzato in aghi, che purificato ulteriormente da etere acetico e poi di nuovo da alcool fuse a 275-76°.

L'alcool della prima cristallizzazione liberato per distillazione a vapor d'acqua dell'aldeide p.toluica di cui era inquinato, fornì altro prodotto che per cristallizzazioni da etere acetico ed alcool si mostrò al p. di fus. identico alla sostanza prima ottenuta.

Essicata nel vuoto su acido solforico e paraffina all'analisi diede i seguenti risultati:

Sostanza impiegata gr. 0,2142 : CO_2 gr. 0,5624; H_2O gr. 0,1081;

Sostanza impiegata gr. 0,1586 : N cc. 22,65 a 14° e 750 mm. di pressione.

Trovato % : C 71,60; H 5,61; N. 16,58;

Calcolato per $C_{15}H_{13}N_3O$: C 71,67; H 5,21; N 16,73.

Il p.tolilfenilossitriazolo è molto poco solubile in benzolo, ligroina ed etere di petrolio; stentatamente si scioglie nell'etere acetico e nell'alcool; in acqua bollente è un po' solubile.

E' solubile negli idrati alcalini. In acido cloridrico concentrato prima si scioglie per dare dopo qualche tempo un precipitato di cloridrato, che, osservato al microscopio, si presenta in bellissime forme

di ciuffi di aghi irradianti dal centro. In acido solforico concentrato dà soluzione incolora; fornisce la reazione enolica col cloruro ferrico.

Acetilderivato: $C_{15}H_{12}N_3O.CO.CH_3$. — Si ottenne facendo bollire la sostanza con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso per otto ore. La soluzione acetica versata in acqua diede un precipitato bianco sporco, che cristallizzato tre volte da ligroina si presentò in minuti aghi bianchi a p. di fus. 107°.

Un dosaggio d'azoto diede i risultati seguenti:

Sostanza impieg. gr. 0,1505 : N cc. 19,01 a 16° e 748 mm.

Trovato % N 14,49; Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O_2$: N : 14,33.

Per saponificazione si riottenne il prodotto di partenza a p. di fus. 275-276°.

Cloridrato: $C_{15}H_{13}N_3O.HCl + 2H_2O$. — Venne ottenuto lasciando a se per qualche tempo la soluzione del tolilfenilossitriazolo in acido cloridrico fumante; si separa cristallino e bianco. Asciugato prima nel vuoto su ac. solforico, diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1258 di sostanza richiesero cc. 37,61 di NaOH $\frac{N}{100}$ pari a gr. 0,013708 di HCl.

Trovato % : HCl 10,89 ;

Calcolato per $C_{15}H_{13}N_3O.HCl + 2H_2O$: HCl 11,26.

Riscaldato in tubicino sia aperto che chiuso fonde senza alcun apparente cambiamento a 275°, temperatura di fusione che è quello del prodotto libero.

Cloroaurato: $C_{15}H_{13}N_3O.HCl.AuCl_3 + H_2O$. — La soluzione cloridrica limpida del p.tolilfenilossitriazolo appena ottenuta non da precipitato con $PtCl_4$; con cloruro d'oro invece si forma un precipitato giallo, cristallino che, lavato con acido cloridrico di media concentrazione ed asciugato su ac. solforico nel vuoto, contiene una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Sostanza impiegata gr. 0,1666 riscaldata a 100° fino a peso costante diede gr. 0,0058 di acqua e per calcinazione gr. 0,0532 di oro.

Trovato % H_2O 3,48; Au 31,98.

Calcolato per $C_{15}H_{13}N_3O.HCl + H_2O$: H_2O 2,95; Au 32,37.

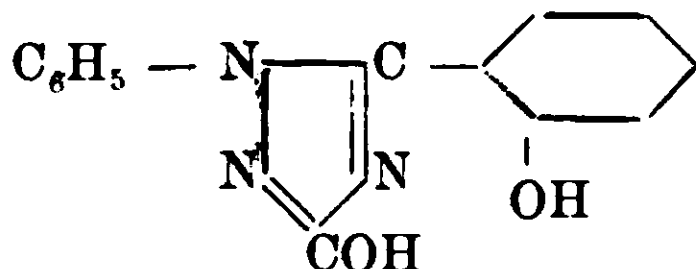
Riscaldato in tubicino il cloroaurato non mostra un p. di fus. netto. A 83° incomincia a contrarsi di volume, a 102° piglia l'aspetto di una massa pastosa, per fondere nettamente a 133°.

La soluzione cloridrica fornisce le seguenti reazioni:

Con *ioduro di potassio e cadmio*, precipitato bianco giallastro ;
con » » *mercurio*, precipitato bianco caseoso ;
con » » *bismuto*, precipitato rosso mattone.

Ossifenil-fenilossitriazolo

5-(2-ossifenil)-1fenil-3ossi 1-2-4-triazolo)

$$C_6H_5 - N - C(=N - N =)C - OH \; ; \; C - C_6H_4 - OH$$

La condensazione della difenilcarbazide con l' aldeide salicilica avviene più lentamente che con le altre aldeidi. Abbiamo impiegato per gr. 2 di carbazide disciolta in 12 cc. di acido acetico glaciale la quantità equimolecolare di aldeide, e si è prolungato il riscaldamento a ricadere in presenza di acetato sodico a quattro ore, ottenendo tuttavia dei rendimenti che sono ancora lontani da quelli ottenuti con le altre aldeidi, eccettuata la o-nitrobenzaldeide.

La soluzione acetica versata in acqua venne distillata a vapore fino a raccogliere un distillato limpido. Si filtrò: rimase sul filtro una sostanza oleosa giallognola che si rapprese col raffreddamento. Si sciolse in etere acetico e si precipitò con etere di petrolio. Il precipitato polverulento ottenuto, cristallizzato da benzolo si depositò inquinato da una parte oleosa. Si lavò il tutto prima con soluzione di carbonato sodico (la soluzione acidificata s'intorbidò appena), poi con acqua calda, infine, operando sui prodotto asciutto, con etere di petrolio. Rimase una sostanza giallognola che presentò i caratteri della difenilcarbazide. Le acque, della distillazione a vapore, acide per acido acetico, filtrate, lasciarono depositare dopo raffreddamento un prodotto biancastro, polverulento, che aumentò neutralizzando quasi completamente. Trattato prima con benzolo caldo e poi cristallizzato da otere acetico si ha in aghi bianchi a p. d. fus. 297^0 con decomposizione.

Sostanza impiegata gr. 0,1132 : N cc. 16,21 a 11^0 e 748 mm. di pressione.

Trovato $^0/_0$: N 16,79 ; Calcolato per $C_{14}H_{11}O_2N_3$: N 16,60.

Questo termine non era ancora conosciuto. Il suo comportamento rispetto al cloruro ferrico, acido solforico, acido cloridrico, ecc., è identico agli altri ossitriazoli sostituiti ; per la presenza dell'ossidrile

fenico si discioglie più facilmente negli idrati alcalini. Anche nell'acqua bollente ha un grado di solubilità più accentuato.

Nei comuni solventi organici, se puro, è difficilmente solubile. La soluzione cloridrica trattata con $AuCl_3$ dà subito un precipitato giallognolo; precipitati si ottengono pure con altri reattivi degli alcaloidi.

Acetilderivato: $C_{14}H_9O_2N_3 = (CO.CH_3)_2$. — E' un derivato biacetilico e si ottiene per ebollizione del prodotto con anidride acetica, in presenza di acetato sodico fuso e per il periodo di otto ore. Cristallizzato dalla ligroina, assieme a poche gocce di benzolo, si ha in piccoli aghi, solubili in alcool, etere acetico, benzolo; molto poco in ligroina ed etere di petrolio. P. di fus. 100°.

Il numero di acetili diede i seguenti risultati:

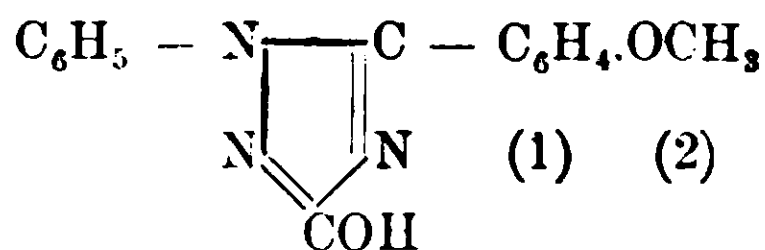
Sostanza impieg. gr. 0.2020 richiesero cc. 2.36 di NaOH $\frac{N}{2}$ corrispondenti a gr. 0,0507 di $CH_3.CO$—.

Trovato		Calcolato	
		$C_{16}H_{13}O_3N$ (monoacetilderivato)	$C_{18}H_{15}O_4N_3$ (biacetilderivato)
$CH_3.CO$—	25,09	14,57	25,51

La saponificazione venne eseguita facendo bollire la sostanza a ricadere per un'ora con soluzione N/2 di idrato sodico ed eguale volume di alcool. Poi si aggiunse una soluzione equivalente di acido solforico fino a completa precipitazione della sostanza, e nel liquido filtrato assieme colle acque di lavaggio si stabilì l'eccesso di acido solforico. Il precipitato presentò lo stesso punto di fusione dell'ossitriazolo di partenza.

Metossifenil-fenilossitriazolo

[5-(2-metossifenil)-1-fenil.3.ossi-1-2-4-triazolo]

```
C6H5 - N———C — C6H4.OCH3
       |    ||
       N    N      (1)  (2)
        \  /
        COH
```

Questo ossitriazolo sostituito è l'etere monometilico del termine precedente ottenuto con l'aldeide salicilica. Impiegammo per gr. 2 di carbazide gr. 1,36 di aldeide metilsalicilica (orto-anisica), cc. 12 di acido acetico glaciale e poco acetato sodico fuso. Il riscaldamento a ricadere venne prolungato per tre ore.

Versando in seguito il prodotto della reazione in acqua, distillando a vapore e raccogliendo su filtro la sostanza rimasta indistillata, questa si ottiene bianchissima solo dopo alcuni lavaggi con etere acetico caldo, nel quale solvente è molto poco solubile. E' difficilmente solubile pure in alcool e purificata ancora con questo solvente si ottiene in minutissimi e bianchi aghi fondenti a 300°.

Sostanza impiegata gr. 0,1340 : N cc. 18,40 a 12° e 755 mm. di pressione.

Trovato °/₀ : N 15,94 ; Calcolato per $C_{15}H_{13}O_2O_3$: N 15,73.

Il nuovo prodotto oltre che essere poco solubile in alcool ed etere acetico, lo è ancora meno in benzolo, ligroina, etere etilico e di petrolio. La soluzione alcoolica si colora con cloruro ferrico ; si scioglie negli alcali e riprecipita con gli acidi. In acido cloridrico concentrato e freddo si scioglie poco, facilmente invece a caldo, e col raffreddamento si separano dei bei ciuffi di aghi bianchi che asciugati e sbattuti con acqua forniscono del cloro ionico. Nell'acido cloridrico rimane sempre però del cloridrato in soluzione. come risulta dai precipitati che si ottengono con cloruro d'oro, con ioduri doppi e con altri reattivi degli alcaloidi.

Acetilderivato : $C_{15}H_{12}O_2N_3.COH_3$. — Si ottenne facendo bollire il prodotto con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Piccoli aghi prismatici, bianchi, se cristallizzati dalla ligroina, nel quale solvente sono poco solubili ; p. di fus. 112°. Si sciolgono abbastanza bene in alcool, etere acetico e benzolo ; molto poco in etere di petrolio.

Sostanza impiegata gr. 0,1289: N. cc. 15,10 a 13° e 750 mm. di pressione.

Trovato °/₀ N. 13,66; Calcolato per $C_{17}H_{15}O_3N_3$: 13,59.

Cloridrato: $C_{15}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Si preparò sospendendo la sostanza in etere anidro e facendovi gorgogliare raffreddando con ghiaccio una corrente di acido cloridrico puro e secco fino a saturazione. Evaporato l'etere nel vuoto, si ottennero dei ciuffi di aghi bianchi, ed all'analisi hanno dato numeri corrispondenti per un monocloridrato.

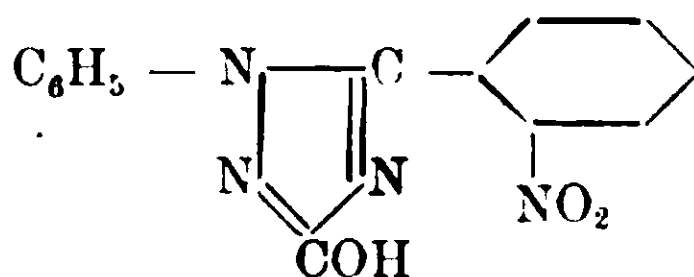
Gr. 0,2453 di sostanza richiesero cc. 8,00 di NaOH N/10 pari a gr. 0,029159 di HCl.

Trovato °/₀ : HCl 11,88 ;

Calcolato per $C_{15}H_{13}O_2N_3 + HCl$: HCl 12,00.

O. Nitrofenil-fenilossitriazolo

5-(2-nitrofenil)-1-fenil-3. ossi-1-2.4-triazolo).

```
C6H5 — N———C —<benzene>
       |    ||      |
       N    N      NO2
        \  /
        COH
```

La o.nitrobenzaldeide, oltre all'aldeide salicilica, è quella che si condensa più difficilmente. Impiegando gr. 2 di difenilcarbazide per gr. 1,4 di aldeide, cc. 12 di acido acetico glaciale e poco acetato sodico fuso si fa bollire a ricadere per quattro ore. Dopo raffreddamento il soluto rosso formatosi vien distillato a vapor d'acqua. Conviene allora raccogliere circa 50 cc. di distillato, poi filtrando si ha sul filtro un olio rosso che non tarda a rapprendersi, e dal filtrato per raffreddamento si deposita una sostanza rosso-giallastra polverulenta con un p. di fus. iniziale di 47°. La parte oleosa solidificatasi è solubilissima in etere acetico; versando la soluzione in etere di petrolio precipita pure una sostanza polverulenta avente lo stesso p. di fus. 47°.

Riunendo le due porzioni aventi lo stesso punto di fusione, vengono sciolte in benzolo a caldo: per raffreddamento si separano dei piccoli cristalli inquinati però da un olio rossastro. Si lavano ripetutamente con qualche goccia di etere acetico, così viene asportata la parte oleosa e rimane un prodotto colorato leggermente in giallo. pochissimo solubile nei solventi ordinari. Cristallizzato da alcool, si separa in prismi giallognoli, p. di fus. 243-44°

Sostanza impiegata gr. 0,0632: N. cc. 19,02 a 14° e 746 mm. di press.

Trovato %: N. 20,08; Calcolato per $C_{14}H_{10}O_3N_4$: N. 19,86.

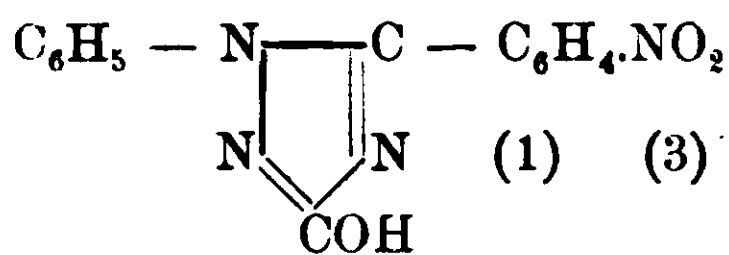
Il nuovo prodotto si scioglie negli alcali con colorazione gialla e riprecipita con gli acidi. In acido cloridrico concentrato prima si discioglie e poi precipita il cloridrato in ciuffi di aghi prismatici. La soluzione cloridrica precipita con $Au\,Cl_3$ e con altri reattivi degli alcaloidi. Fornisce la reazione enolica con Fe_2Cl_6; in acido solforico concentrato da soluzione incolora.

Facendo bollire il prodotto con anidride acetica per sei ore in presenza di acetato sodico fuso e precipitando con acqua si ottiene una sostanza di aspetto pecioso, poco solubile in ligroina, pochissimo

in etere di petrolio; solubile invece in etere acetico, alcool e benzolo. Da nessuno di questi solventi si riuscì però ad averla cristallina. Sciolta in etere acetico e precipitata con etere di petrolio si ha pure oleosa densa. Ci siamo limitati allora a saponificarla ed abbiamo ottenuto il prodotto inalterato di partenza a p. di fus. 243-44°.

m. Nitrofenil-fenilossitriazolo

5-(3-nitrofenil)-1.fenil-3-ossi-1.2.4-triazolo)

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 - N \!-\!-\!-\! C - C_6H_4.NO_2 \\
N \quad\;\; N \qquad (1) \quad (3) \\
COH
\end{array}
$$

Per gr. 2 di difenilcarbazide disciolta in cc. 10 di acido acetico glaciale s'impiegarono gr. 0,8 di metanitrobenzaldeide e si fece bollire a ricadere, in presenza di poco acetato sodico fuso, per due ore.

Il prodotto della reazione versato in acqua venne distillato a vapore.

Le acque rimaste nel pallone di distillazione, che erano quasi limpide, dopo filtrazione e raffreddamento diedero la maggior parte del prodotto di reazione. Cristallizzato da benzolo si ottenne in microscopiche tavole, bianche, a p. di fus. 276-77°.

Sostanza impiegata gr. 0,1234 : N. cc. 21.34 a 18° e 758 mm. di pressione.

Trovato °/₀ : N. 19,90; Calcolato per $C_{14}N_{10}O_3N_4$: N. 19,86.

Questo prodotto è stato già ottenuto da Young e Annable, [1] per ossidazione con Fe_2Cl_6 di un miscuglio di m. nitrobenzaldeide e di fenilsemicarbazide. A confermarne l'identità ci siamo limitati a preparare l'acetilderivato: piccoli aghi, se cristallizzati dall'etere ed a p. di fus. 118°.

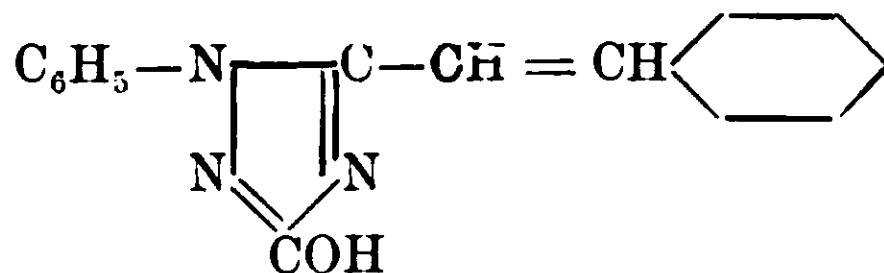
Il m. nitrofenil-fenilossitriazolo è solubile negli idrati alcalini e nell'acido cloridrico concentrato; il soluto cloridrico s'intorbida poco dopo; fornisce dei precipitati con alcuni reattivi degli alcaloidi.

Nell'acido solforico concentrato dà soluzione incolora, e con cloruro ferrico si ha la reazione enolica.

(1) l. c.

Fenilvinil-fenilossitriazolo

5-(β-feniletenil)-1-fenil-3-ossi-1-2-4-triazolo

$$
\begin{array}{l}
C_6H_5-N\!\!-\!\!\!-\!\!C-CH=CH\langle C_6H_5 \rangle \\
\quad\ \ N \quad\ \ N \\
\quad\quad COH
\end{array}
$$

S'impiegarono per gr. 2 di difenilcarbazide, gr. 1,5 di aldeide cinnamica, poco acetato sodico fuso e cc. 12 acido acetico glaciale. Si fece bollire a ricadere per due ore. Versando il prodotto di reazione in acqua e distillando a vapore passa un po' di acido cinnamico che si deposita anche in aghi bianchi lungo la canna del refrigerante. Filtrando il liquido del pallone a distillare, rimane sul filtro un olio rosso che per raffreddamento solidifica. Il filtrato pure dopo raffreddamento deposita un prodotto polverulento che unito alla parte oleosa su detta solidificatasi, dà dopo lavaggi con piccole porzioni di etere acetico e cristallizzazione da alcool delle foglioline a p. di fus. 286°.

Sostanza impiegata gr. 0,1557: N. cc. 21,32 a 18° e 754 mm. di pressione.

Trovato %: N. 15,31; Calcolato per $C_{16}H_{13}ON_3$: N. 15.97.

Il comportamento di questò ossitriazolo sostituito, che è stato già preparato da Widmann [1], richiama quello degli altri termini. Il suo acetilderivato non è ancora noto. L'abbiamo ottenuto per ebollizione di cinque ore con anidride acetica ed acetato sodico fuso. Cristallizzato da ligroina si ha in piccoli prismi bianchi, poco solubili in questo solvente ed in etere di petrolio; solubili in alcool, benzolo ed etere acetico.

Sostanza impiegata gr. 0,1500: N cc. 18,01 a 16° e 756 mm. di pressione.

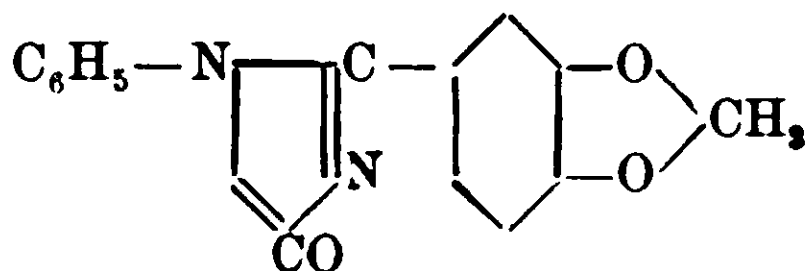
Trovato % : N. 13,92 ; Calcolato per $C_{16}H_{12}ON_3.(CO.CH_3)$: N 13,7.7

Per saponificazione si riottiene il prodotto di partenza. La soluzione in idrato sodico ed alcool presenta una bella fluorescenza verde ; anche l'ossitriazolo sostituito in soluzione alcoolica offre fluorescenza verde, ma meno spiccatamente dall'acetile.

(1) Berichte, 29, 1912.

Metilendiossifenil-fenilossitriazolo

[5-(3-4-metilendiossifenil)-1.fenil-3.ossi-1.2.4 triazolo].

```
C6H5—N——C — /\—O\
     |   ||   |  |   >CH2
     |   |N   |  |—O/
      \ /      \/
       CO
```

L'ebollizione dei due corpi reagenti, il piperonal e la difenilcarbazide, in soluzione acetica, venne prolungata per due ore. Il soluto acetico freddo versato a poco a poco in acqua dà un precipitato bianco sporco gommoso. Si neutralizzò la maggior parte dell'acido acetico e si distillò a vapor d'acqua fino a che le acque distillate odorarono nulla o poco di piperonal. Il liquido non distillato ancora caldo venne filtrato. Col raffreddamento si ebbe separazione di poco piperonal. Ciò che rimase sul filtro si agitò a caldo con poco etere acetico ; si ebbe così una polvere bianchissima fondente già a 265°. Cristallizzato due volte dall'alcool si presenta in minuti aghi bianchi a p. di fus. 274°.

Sostanza impiegata gr. 0,2374 : CO_2 gr. 0,5602 ; H_2O gr. 0,0799.

Sostanza impiegata gr. 0,1598 : N cc. 20,80 a 14° e 743 mm. di pressione.

Trovato %: C 64,32 ; H 3,74 ; N 14,89.

Calcolato per $C_{15}H_{11}O_3N_3$: C 64,26 ; H 3,59 ; N 14,95.

Questo ossitriazolo sostituito non era ancora noto. Esso ha il comportamento degli altri derivati ossitriazolici. La sua soluzione alcoolica dà con Fe_2Cl_6 un'intensa colorazione rossa. E' difficilmente solubile sia in alcool che in etere acetico, ed è ancora meno solubile, negli altri ordinari solventi.

Si scioglie in acido solforico concentrato dando soluzione incolora. E' solubile negli idrati alcalini e nell'acido cloridrico concentrato.

Acetiderivato $C_{15}H_{10}O_3N_3.CO.CH_3$. Si forma per ebollizione del prodotto con anidride acetica in presenza di acetato sodico fuso. L'ebollizione fu mantenuta per 6 ore, ed il precipitato ottenuto, versando in seguito la soluzione acetica in acqua, purificato dalla ligroina si presenta bianco cristallino a p. di fus. 123°.

Sostanza impiegata gr. 0,1649 : N cc. 18,96 a 15° e 748° mm. di pressione.

Trovato %: N 13,25; Calcolato per $C_{17}H_{13}O_4N_3$: N 13,01.

Per saponificazione ridà il prodotto di partenza a p. di fus. 274°.

Cloridrati del metilendiossifenil-fenilossitriazolo.

Monocloridrato $C_{15}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Facendo la soluzione del composto in acido cloridrico concentrato e lasciando la soluzione per qualche tempo all'aria si separano degli aggregati di prismi formati a barba di penna. Riscaldati in tubicino non si nota che la fusione a 274° con decomposizione, temperatura di fusione che è quella del prodotto di partenza.

Asciugati nel vuoto su acido solforico si presentano bianchi, leggermente rosei, e corrispondono all'analisi, ad un monocloridrato.

Gr. 0,2009 di sostanza richiesero cc. 69,15 di NaOH $\frac{N}{100}$ pari a gr. 0,025205 di ac. cloridrico.

Trovato %: HCl 12,01; Calc. per $C_{15}H_{11}O_3N_3 + HCl$: HCl 11,48.

Bicloridrato $C_{15}H_{11}O_3N_3 + 2HCl$. Si ottiene sospendendo in etere anidro il metilendiossifenil-fenilossitriazolo, raffreddato con ghiaccio, e saturando con acido cloridrico secco. A poco a poco il prodotto si discioglie dando un liquido incoloro e limpido che dopo concentrazione nel vuoto lascia separare ciuffi di aghi, colorati leggermente in rosa. Asciugati nel vuoto su acido solforico e paraffina forniscono all'analisi una percentuale di acido cloridrico solo un po' inferiore a quella che si richiede per un dicloridrato.

Sostanza impiegata gr. 0,1593: HCl gr. 0,031472.

Trovato %: HCl 19,71.

Calcolato: bicloridrato 20,59; monocloridrato 11,48.

Rispetto al p. di fus. si comporta come il monocloridrato.

La soluzione cloridrica fornisce le seguenti reazioni:

Con ioduro di cadmio e potassio precipitato bianco;

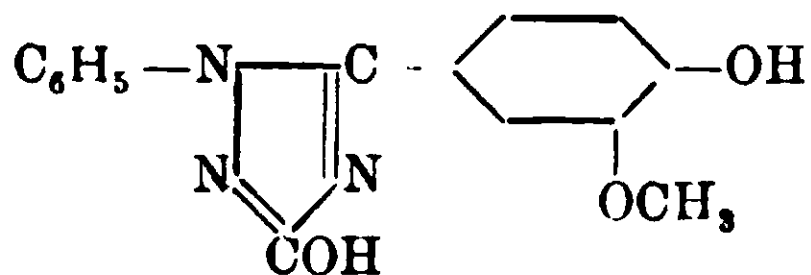
Con ioduro di potassio e bismuto precipitato rosso;

Con ioduro di potassio e mercurio precipitato bianco caseoso;

Con soluzione di bromo in bromuro di potassio precipitato giallo caseoso.

Ossi-metossifenil-fenilossitriazolo.

[5-(3-ossimetil-4-ossifenil)-1-fenil-3.ossi-1.2.4-triazolo].

```
C6H5 —N——C - <benzene>—OH
      |    ||          |
      N    N          OCH3
       \  /
       COH
```

Si mise a ricadere per due ore la soluzione acetica di gr. 1,52 di vaniglina e gr. 2 di difenilcarbazide in presenza di poco acetato sodico fuso. Versato il prodotto della reazione in acqua si distillò a vapore. Si ottenne pochissima vaniglina nel distillato e la parte non distillata filtrata, quando era ancora calda, fornì col raffreddamento un prodotto cristallino fondente già fra 286-292°. Mescolato al prodotto rimasto sul filtro e purificato da alcool si ottennero dei minuti aghi prismatici, soffici al tatto, a p. di fus. 299-301°.

Sostanza impiegata gr. 0,1978 : CO_2 gr. 0,4590 : H_2O gr. 0,0798.

Sostanza impiegata gr. 0,1673 : N cc. 22,00 a 15° e 746 mm. di pressione.

Trovato %: C 63,28 ; H 4,48 ; N 15,11.

Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3N_3$: C 63,57 ; H 4,62 ; N 14,84.

E' poco solubile in benzolo, ligroina ed etere di petrolio; abbastanza facilmente si scioglie nell'alcool caldo, ed è pure discretamente solubile nell'acqua bollente. In acido solforico concentrato dà soluzione incolora. Con Fe_2Cl_6 dà la reazione enolica.

Acetilderivato $C_{15}H_{11}O_3N_3.(CO.CH)_2$. Preparato come i precedenti acetilderivati, si ha in ciuffi di aghi bianchi cristallizzandolo dalla ligroina e a p. di fus. 149°. Anche dal benzolo cristallizza in ciuffi di aghi all'aspetto prismatici.

Sostanza impiegata gr. 0,2317 : N cc. 24.32 a 18° e 736 mm. di pressione.

Trovato % : N 11,73 ; Calcolato per $C_{19}H_{17}O_5N_3$: N 11,44.

E' un biacetilderivato come risulta dalla seguente determinazione del numero degli acetili.

Gr. 0,5436 richiesero cc. 5,90 di NaOH $\frac{N}{2}$, corrispondenti a gr. 0,1269 di $CH_3.CO$— .

	Trovato %	Calcolato	
		$C_{17}H_{15}N_3O_4$ (*monoacetilderivato*)	$C_{19}H_{17}N_3O_5$ (*biacetilderivato*)
$CH_3.CO$—	23,34	13,25	23,30

Cloridrato $C_{15}H_{13}O_3N_3.HCl + 2H_2O$. Sciogliendo il prodotto in HCl conc. stenta a separarsi il cloridrato, lasciando la soluzione all'aria. Conviene perciò concentrarla nel vuoto. Si separano così dei piccoli cristalli bianchi, per i quali si arriva a vedere con una osservazione attenta che se riscaldati in tubicino si liberano dall'acido cloridrico a 190° per poi fondere alla temperatura di fus. del prodotto di partenza: 299-301°.

Gr. 0,3832 di sostanza, essicata nel vuoto su acido solforico, richiesero cc. 2,12 di NaOH $\frac{N}{2}$.

Trovato %: HCl 10,08; Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3N_3.HCl + 2H_2O$: HCl 10,25.

La soluzione cloridrica non precipita con $PtCl_4$; con $AuCl_3$ dà un precipitato rosso; con soluzione di Br. in K Br precipita giallo.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università.

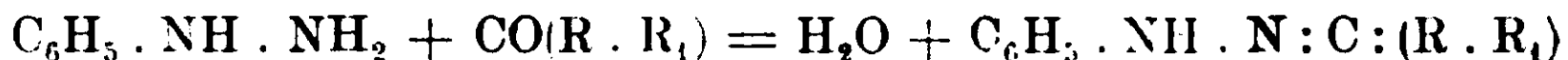
Ricerche con la fenilidrazina.

Misure crioscopiche sulla capacità di formazione dei fenilidrazoni.

Nota IV di BERNARDO ODDO [1]

(Giunta il 5 marzo 1915).

Studiando la fenilidrazina anidra come solvente crioscopico ho trovato che mentre alcuni prodotti a funzionalità diversa (idrocarburi, alcooli, fenoli, acidi e basi) si comportano in modo normale o quasi, sciogliendovi invece dei composti aldeidici o chetonici, ha luogo, con maggiore o minore facilità, la nota reazione di condensazione:

$$C_6H_5 . NH . NH_2 + CO(R . R_1) = H_2O + C_6H_5 . NH . N : C : (R . R_1)$$

per cui si ottengono degli abbassamenti nel punto di congelamento che sono doppi rispetto a quelli richiesti per la sostanza carbonilica e quindi un peso molecolare che è la metà del teorico.

Ciò m'indusse a vedere se si poteva avere un criterio comparativo della funzionalità aldeidica o chetonica di un dato prodotto, impiegando concentrazioni equimolecolari delle diverse sostanze rispetto

(1) Vedi Note precedenti; Gazz. Chim. ital. 43, II, p. 264. 274 e 354 (1913).

alla fenilidrazina e tenendo conto del fattore tempo di reazione per una data temperatura (temperatura di congelamento della fenilidrazina anidra + 19°,35). Come verifica al metodo mi limitai allora a tre chetoni di costituzione ben nettamente diversa fra di loro, cioè l'acetone ordinario, l'acetofenone ed il benzofenone, e potei stabilire infatti delle marcate differenze di tempo nella formazione dei rispettivi fenilidrazoni, differenze che sono emerse maggiormente dal confronto delle curve che ne sono derivate, riportando in un sistema di assi coordinati i tempi sull'ascissa e le temperature rispettive sulla ordinata.

Interessava vedere se il metodo fosse applicabile a stabilire anche piccole differenze sulla capacità di reazione tra termini della stessa serie ed a questo scopo ho scelto i seguenti:

Serie A.

1. *Acetone* $CH_3 . CO . CH_3$.
2. Metilpropilchetone: $CH_3 . CO . (CH_2)_2 . CH_3$.
3. Metilisopropilchetone: $CH_3 . CO . CH = (CH_3)_2$.
4. Metibutilchetone: $CH_3 . CO : (CH_2)_3 . CH_3$.
5. Metilisobutilchetone: $CH_3 . CO . CH_2 . CH = (CH_3)_2$.
6. Metilessilchetone: $CH_3 . CO . (CH_2)_5 . CH_3$.

Serie B.

1. *Acetone*: $CH_3 . CO . CH_3$.
2. Dietilchetone: $(CH_3 . CH_2)_2 = CO$.
3. Dipropilchetone: $(CH_3 . CH_2 . CH_2)_2 = CO$.
4. Diisobutilchetone: $[(CH_3)_2 . CH . CH_2]_2 = CO$.
5. Dipentilchetone, (6. undecanone): $[CH_3 . (CH_2)_4] = CO$.

Serie C.

1. *Acetone*: $CH_3 . CO . CH_3$.
2. Acetofenone: $CH_6 . CO_5 . CH_3$.
3. Propiofenone: $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_3$.
4. Propilfenilchetone: $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$.

Serie D.

1. *Acetone*: $CH_3 . CO . CH_3$.
2. Cicloesanone; $C_5H_9 : (CO)$.
3. o.Metilcicloesanone: $\overset{(2)}{CH_3} . C_5H_9 : \overset{(1)}{CO}$.
4. m.Metilcicloesanone: $\overset{(3)}{CH_3} . C_5H_9 : \overset{(1)}{CO}$.
5. p.Metilcicloesanone: $\overset{(4)}{CH_3} . C_5H_9 : \overset{(1)}{CO}$.

nei quali, rimanendo come punto di riferimento l'acetone ordinario figurano chetoni alifatici con o senza gruppo metilico attaccato direttamente al carbonile, chetoni a radicali grassi ed aromatici, ed infine chetoni della serie cicloessanica che ho voluto pure esperimentare, perchè fornendo nelle ordinarie condizioni i fenilidrazoni, sono capaci anche in determinate condizioni d'isomerizzarsi in alcooli terziari, come avviene con l'anidride acetica, che fornisce gli esteri corrispondenti.

Oltre ai sudetti chetoni ho studiato anche delle aldeidi, ed ho trattato le seguenti, sia della serie grassa che aromatica.

Serie A.

1. Aldeide acetica: $CH_3 . CHO$.
2. Aldeide isobulitica: $(CH_3)_2 = CH . CHO$.
3. Aldeide capronica: $(CH_3)_2 . CH . (CH_2)_2CHO$.
4. Aldeide nonilica: $CH_3 . (CH_2)_7 . CHO$.

Serie B.

1. Aldeide benzoica: $C_6H_5 . CHO$.
2. Aldeide p.toluica: $C_6H_4(CH_3) . CHO$.
3. Aldeide salicilica: $C_6H_4(OH) . CHO$.
4. Aldeide piperonilica: $C_6H_3\left[{-O \atop -O}>CH_2\right] . CHO$.

Per avere dati subito confrontabili riassumo nelle tavole seguenti i tempi occorsi per arrivare alla metà del peso molecolare in seguito al completamento delle reazioni di condensazioni fra i diversi corpi carbonilici e la fenilidrazina.

Chetoni.

Serie A.

Miscele		M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina -	Acetone	30,86	58,04	21′
»	Metilpropilchetone	45,20	86,08	23′
»	Metilisopropichetone	51.06	86,08	33′
»	Metilbutilchetone	54,38	100,09	30′
»	Metilisobutilchetone	54,49	100,09	58′
»	Metilessilchetone	67,56	128,12	47′

Serie B.

Miscele		M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina	- Acetone	30,86	58,04	21′
»	Dietilchetone	48,33	86,08	26′
»	Dipropilchetone	59.34	114,11	56′
»	Diisobutilchetone	(96.95)	142,14	(161′)
»	Dipentilchetone	88,72	170,17	71′

Serie C.

Miscele		M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina	- Acetone	30,86	58,04	21′
»	Aeetofenone	65,15	120,06	128′
»	Propriotenone	66,62	134,08	134′
»	Propilfenilchetone	68,88	148,08	143′

Serie D.

Miscele		M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina	- Cicloesanone	53,38	98,08	16′
»	o.Metilcicloesanone	59,95	112,09	28′
»	m.Metilcicloesanone	59,74	112,09	15′
»	p.Metilcicloesanone	60,31	112,09	16′

Aldeidi.

Serie A.

Miscele			M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina	- Aldeide	acetica	20,90	44,05	6′
»	»	isobutilica	37,51	72,60	20′
»	»	capronica	50,50	100.09	36′
»	»	nonilica	70,92	142,14	43′

Serie B.

Miscele			M Trovato	M Calcolato	Tempo (in m. pr.)
Fenilidrazina	- Aldeide	benzoica	45,49	106,04	8′
»	»	p.toluica	56,92	120,06	5′
»	»	salicilica	56,30	122,04	6′
»	»	piperonilica	78,65	158,04	41′

I rapporti ponderali °/₀ impiegati per i chetoni oscillano fra un minimo di 96,45 di fenilidrazina e 3,55 di chetone, ed un massimo di 98,88 della prima per 1,12 del secondo. I rapporti molecolari °/₀ corrispondenti variano fra un minimo di 97,23 di base per 2,76 di chetone ed un massimo rispettivamente di 98,61 per 1,29.

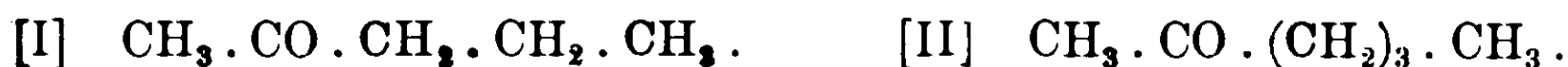
Gli uni e gli altri si differiscono di poco da quelli che ho impiegato precedentemente nell'esperienze eseguite con l'acetone ordinario, l'acetofenone e il benzofenone, per i quali il rapporto ponderale medio calcolato fra tutti e tre risulta di 95,10 di fenilidrazina per 4,90 di chetone e quello molecolare rispettivamente di 95,46 per 5,54.

Per le aldeidi, per avere dei dati migliori di confronto con quelli dei chetoni, era desiderabile usare concentrazioni molecolari corrispondenti, ma ciò non mi fu possibile, avendo osservato fin dal primo citato lavoro, la poca solubilità dell'idrazone della benzaldeide nel solvente fenilidrazina. Fui così costretto a diminuire di molto il rapporto ponderale fenilidrazina-aldeide, per cui i rapporti molecolari sono risultati tutti vicino a 99,59 di fenilidrazina per 0,50 di aldeide Usare d'altra parte rapporti molecolari così piccoli pure per i chetoni non mi è parso pratico, data la quantità non indifferente di fenilidrazina che avrei dovuto impiegare per essi, per poterli pesare in non troppo piccole quantità. Ho preferito invece di controllare le variazioni di capacità di reazione dipendenti dall'impiego di rapporti molecolari diversi, con qualche aldeide grassa il cui idrazone era meno difficilmente solubile in fenilidrazina. Ricorsi a questo scopo all'aldeide isobutilica ed all'aldeide capronica, che impiegai negli stessi rapporti molecolari usati per i chetoni: ottenni delle sensibili variazioni di tempo, che non hanno però alterati i rapporti di cui dirò qui appresso fra aldeidi e i diversi chetoni e fra le aldeidi grasse con quelle aromatiche.

Dalle tabelle su riportate risulta come sia possibile potere apprezzare piccole differenze di velocità anche per serie omologhe, che possono sfuggire, come è evidente, mediante semplici determinazioni crioscopiche.

Nella serie omologa A infatti i tempi necessari per il complemento della reazione di condensazione aumentano gradatamente coll'aumentare dei gruppi metilenici $= CH_2$; l'aumento è poi sensibilmente maggiore nell'isomero a catena ramificata.

Per il *metilpropilchetone* [I] e per il *metilbutilchetone* [II]:

[I] $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3$. [II] $CH_3.CO.(CH_2)_3.CH_3$.

si ha un tempo di 23' per il primo e di 20' per il secondo, mentre gl'isomeri corrispondenti: il *metilisopropilchetone* [III] ed il *metilisobutilchetone* [IV]:

[III] $CH_3.CO.CH(CH_3) - CH_3$ [IV] $CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3) - CH_3$

richiedono rispettivamente 33' e 58'. Questo fatto esteso opportunamente potrebbe dare delle utili indicazioni sulle relazioni fra le formole di costituzione di due o più prodotti carbonilici isomeri fra di loro.

Riportando i tempi sull'ascissa e la temperatura sulla ordinata (vedi fig. n. 1), si ottiene una graduale progressione nello sviluppo delle curve; ed è caratteristico l'angolo A, B, C, che ne risulta unendo con una prima retta il punto d'incontro delle temperatura e del tempo (che indica il raggiungimento della costanza nel punto di congelamento) della fenilidrazina con l'acetone ordinario, col punto d'incontro del primo chetone della serie che ho potuto esperimentare; e con altra retta il punto d'incontro di questo primo chetone con quello dell'ultimo omologo superiore. Lungo questa seconda retta vengono allora a giacere o quasi tutti i punti d'incontro degli altri chetoni omologhi intermedii, che nei diagrammi indico con un piccolo cerchio.

Analoga progressione di tempi si nota anche nei chetoni che mancano dell'aggruppamento — $CO.CH_3$; ma pigliando sempre anche nello stabilire le curve come punto di riferimento l'acetone ordinario, l'angolo A_1, B_1, C_1. (fig. 2) risulta opposto a quello che si ottiene dai chetoni aventi il — $CO.CH_3$.

Ciò ha interesse specialmente per il fatto che i tempi necessari per la formazione del fenilidrazone fra i chetoni delle due serie non si distaccano di molto fra di loro.

Così se compariamo i due chetoni isomeri:
il *metilpropilchetone*, $CH_3.CO.CH_2.CH_3$, ed
il *dietilchetone*, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$
usati nei seguenli rapporti:

	Metilpropilchetone-Fenilidrazina;		Dietilchetone-Fenilidrazina	
Rapporti ponderali	1,69	98.30	2,92	97,78
Ropporti molecolari	2.03	97,96	2,78	97,22

si nota che si arriva alla costanza del punto di congelamento quasi in tempi uguali: 23′ per il chetone asimmetrico, 26′ per il simmetrico.

Paragonando invece le curve che ne risultano dalle due determinazioni, la differenza rimane netta in seguito al maggiore abbassamento termico provocato dal dietilchetone, ciò che non potrà solo attribuirsi a deviazioni per differenza di concentrazione secondo i suddetti rapporti:

Metilpropilchetone C °/₀ imp. 1,1878
Dietilchetone » » 2,2771

ripetendosi il fenomeno anche negli altri termini delle due serie a concentrazioni più vicine.

Il *metilessilchetone,* $CH_3 . CO . (CH_2)_5 . CH_3$ ed
il *dipropilchetone,* $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_3$
impiegati rispettivamente alla concentrazione °/₀ di 2,6778 e di 2,3498, conducono quasi alla stessa curva, pur avendo il primo un gruppo metilenico in più ed una concentrazione °/₀ impiegata maggiore, mentre il tempo richiesto per il raggiungimento della costanza del punto di congelamento li differenzia nettamente, essendo per il metilessilchetone quasi il doppio che per il dipropilchetone.

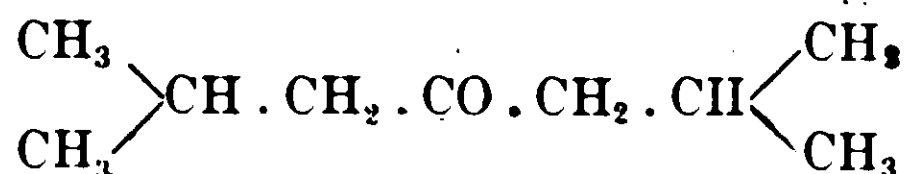
Tali differenze potrebbero attribuirsi principalmente ad eventuali stati diversi di equilibrio instabile formantisi col variare della natura del chetone nella reazione di condensazione:

Fenilidrazina + *Prodotto carbonilico* ⇄ *Acqua* + *Fenilidrazone.*

Un altra causa potrebbe anche ricercarsi nelle diversità di stato d'aggregazione dei singoli composti carbonilici; ma non si ha nessun dato sperimentale che possa farci ammettere deviazioni in tale senso. Riesce invece più comprensibile un'eventuale formazione di prodotti d'addizione fra solvente e sostanza disciolta e la graduale è più o meno rapida trasformazione di essi nei prodotti di condensazione.

$$(C_6H_5 . NH . NH_2 + CO . R . R .) \rightarrow C_6H_5 . NH . N = C . R . R . + H_2O$$

Un distacco molto netto dagli altri chetoni aventi il gruppo $CH_3 . CO -$ si ha col *diisobutilchetone:*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> CH . CH_2 . CO . CH_2 . CH <\!\! \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Dopo 161' non dà ancora la costanza del peso molecolare, ed il numero a cui si arriva (M = 96,95) è ancora lontano dalla metà del peso molecolare che si calcola uguale a 142,14.

Anche in questo tipo di chetoni quindi le catene laterali rallentano la reazione che conduce al fenilidrazone, e sembra anche in misura più netta rispetto ai chetoni pure a catene laterali, ma aventi un — CH_3 attaccato direttamente al carbonile.

Per quanto riguarda gli altri chetoni studiati mentre si nota una differenza piccola ma sensibile nei tempi richiesti dai tre chetoni omologhi, acetofenone, $CH_3.CO.C_6H_5$, propiofenone, $CH_3.CH_2.CO.C_6H_5$ e propilfenilchetone, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$; essa invece diviene molto marcata paragonando questi chetoni con quelli della serie A e B, ad eccezione per quest'ultima del diisobutilchetone (fig. 3). La differenza rimane pure molto notevole facendo il confronto con i chetoni cicloessanici, la cui capacità di reazione è anzi superiore anche ai chetoni a catena tutti e due grasse, sia o no formata una di queste dall'aggruppamento CH_3. CO —.

Ho ricordato come i chetoni cicloessanici, possano, in determinate condizioni, isomerizzarsi in alcooli terziari non saturi avvenendo la trasformazione del gruppo — CH_2. CO — in CH = COH.

Ciò avviene specialmente nell'azione delle anidridi acide, in presenza del sale di sodio dell'acido corrispondente; e questa reazione d'isomerizzazione non si verifica con i chetoni aciclici.

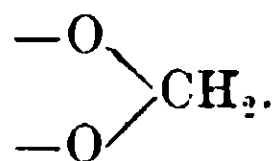
Per quanto da questa proprietà dei cicloessanici si potesse quindi supporre un rallentamento nella capacità di reazione con la fenilidrazina, ciò invece non è avvenuto, per nessuno dei chetoni da me presi in esame, reagendo essi istantaneamente.

Dei tre metilcicloesanoni isomeri il solo che ha richiesto un tempo sensibilmente maggiore per arrivare alla costanza nel punto di congelamento è l' o.metilcicloesanone; ma non è forse da supporre che ciò possa avere relazione con la posizione del metile in orto.

Infine per ciò che riguarda le aldeidi è notevole la maggiore capacità di reazione delle aldeidi aromatiche rispetto a quelle grasse.

Tutte le aldeidi aromatiche cimentate appena vengono a contatto della fenilidrazina producono precipitato, che è il fenilidrazone corrispondente, ed alle concentrazioni usate esso si discioglie facilmente, fornendo subito un peso molecolare corrispondente alla metà. Solo per l'aldeide piperonilica la reazione non è istantanea, e non è im-

probabile, che ciò dipenda dalla presenza del gruppo ossimetilenico:

$$\begin{matrix}-O \\ -O\end{matrix}\Big\rangle CH_2.$$

Le aldeidi grasse invece non forniscono nessun precipitato, e per serie omologhe la capacità di reazione diminuisce coll'aumentare dei gruppi $= CH_2$. Il distacco nei tempi non è però nolto netto, per cui le curve non risultano ben distinte fra di loro.

Ciò che riesce ancora evidente è che le aldeidi sia grasse che aromatiche reagiscono più facilmente dei chetoni ad eccezione di quelli cicloessanici, che per la loro rapidità di reazione sono più vicini alla aldeidi aromatiche.

Ricorderò per ultimo che alcune determinazioni di velocità di formazione degli idrazoni sono stati eseguite da Petrenko-Kritschenko (¹), ossidando la fenilidrazina libera con soluzione di iodio, e da U. Grassi (²) che ha determinato la velocità di reazione del mentone sinistrogiro con la fenilidrazzina seguendo la variazione del potere rotatorio, e quella di alcune aldeidi e chetoni, misurando le variazioni sul potere conduttivo elettrico della fenilidrazina parzialmente saturata da un acido.

Altre relazioni sulla presenza del gruppo carbonilico ha trovato anche H. Kauffmann (³) avendo notato che alcune aldeidi e chetoni possiedono la proprietà , parimenti ad alcuni derivati benzenici, di trasformare le correnti di Tesla in onde luminose bleu-violacee.

Alcuni dei risultati ottenuti dai suddetti AA. coincidono con quelli da me trovati, e come uno dei più caratteristici ricorderò, il fatto da me pure riscontrato, che la presenza di una catena ramificata diminuisce la facilità di formazione del fenilidrazone.

PARTE SPERIMENTALE.

In tutte le esperienze che verrò a descrivere, che si riferiscono allo studio dei miscugli binari dei chetoni e delle aldeidi, ho fatto uso di fenilidrazina anidra, che ho purificato prima per cristallizzazioni con etere etilico anidro e poi per distillazione a pressione ridotta. A 1,5 cm. passa a 144° ed è un liquido incoloro.

(¹) Berichte, **34, 1702 (1901).**
(²) Gazz. chim. ital., **40, 2, 139** (1910).
(³) Berichte, 35, 473 (**1902**).

L'apparecchio crioscopico era costituito da una provetta a tubo laterale, chiusa a tenuta perfetta da un tappo di gomma a due fori per uno dei quali passava un termometro a scala fissa (0°-50°) diviso in decimi, e per l'altro un piccolo tubo di vetro, per il quale passava l'agitatore, mentre comunicava con un dispositivo a corrente d'idrogeno puro e secco.

Nelle miscele si aveva cura d'innestare, a tempo opportuno qualche cristallo della sostanza solvente e ciò per avere un tempo d'immersione del crioscopo nei bagni di congelamento il più possibilmente lo stesso per tutti. Allo scopo poi di avere un limite di oscillazione nella temperatura uguale per tutti, i bagni di congelamento erano regolati costantemente ed esattamente, prima di ogni determinazione, di 4° al di sotto dell'ultimo p. di fus. della miscela, ed una volta eseguita la lettura prima di passare all'altra, il prodotto congelato veniva fuso e lasciato in un bagno d'acqua alla temperatura di 20°, essendo 19°,35 il punto di fusione di partenza che è quello della fenilidrazina anidra.

Le aldeidi ed i chetoni impiegati vennero forniti o da Kaklbaum o da Schuchardt o dalla fabbrica Poulenc Frères di Parigi.

Essi furono purificati e resi anidri accuratamente, e quando si è creduto necessario ed è stato possibile, la purificazione venne preceduta dalla preparazione dei composto col bisolfito sodico.

Nello stabilire le curve i diversi punti di fusione sono stati tutti riportati ad un punto di fusione iniziale costante della fenilidrazina.

A) **Chetoni**

1) *Sistema fenilidrazina ed acetone*

$CH_3.CO.CH_3 = 58,04$

K crioscopia della fenilidrazina = 58,59

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo (in min.')
—	19°,23	—	—	—
1,1693	17 ,07	2°,16	31,72	dopo 8'
»	17 ,03	2 ,20	31,10	» 15'
»	17 ,01	2 ,22	30,86	» 21'
»	17 ,01	2 ,22	30,86	» 33'
»	17 ,01	2 ,22	30,86	» 48'

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Acetone	Fenilidrazina	Acetone
98,84	1,15	97,97	2,02

2) *Sistema fenilidrazina e metilpropilchetone*

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_3 = 86,08$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,22	—	—	—
1,1878	17 ,73	1°,49	46,71	dopo 10′
»	17 ,68	1 ,54	45,20	» 23′
»	17 ,68	1 ,54	45,20	» 33′
»	17 ,68	1 ,54	45,20	» 48′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Metilpropilchetone	Fenilidrazina	Metilpropilchetone
98,88	1,12	98,61	1,39

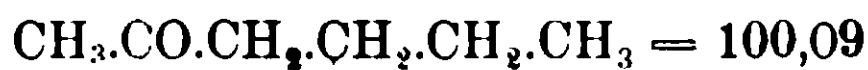
3) *Sistema fenilidrazina e metilisopropilchetone*

$CH_3.CO.CH(CH_3)_2 = 86,08$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,21	—	—	—
1,7254	17 ,58	1°,63	62,02	dopo 14′
»	17 ,31	1 ,90	53,21	» 24′
»	17 ,23	1 ,98	51 06	» 33′
»	17 ,23	1 ,98	51,06	» 44′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Metilisopropilchetone	Fenilidraz.	Metilisopropilchetone
98,30	1.69	97,98	2,02

4) *Sistema fenilidrazina e metilbutilchetone*

$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 = 100,09$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,31	—	—	—
1,7730	17 ,76	1°,55	67,02	dopo 11′
»	17 ,53	1 ,78	58,35	» 17′
»	17 ,40	1 ,91	54.38	» 30′
»	17 ,40	1 .91	54,38	» 44′
»	17 ,40	1 ,91	54,38	» 58′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Metilbutilchetone	Fenilidrazina	Metilbutilchetone
98,25	1,25	98,12	1,87

5) *Sistema fenilidrazina e metilisobutilchetone*

$CH_3.CO.CH_2.CH(CH_3)_2 = 100{,}09$

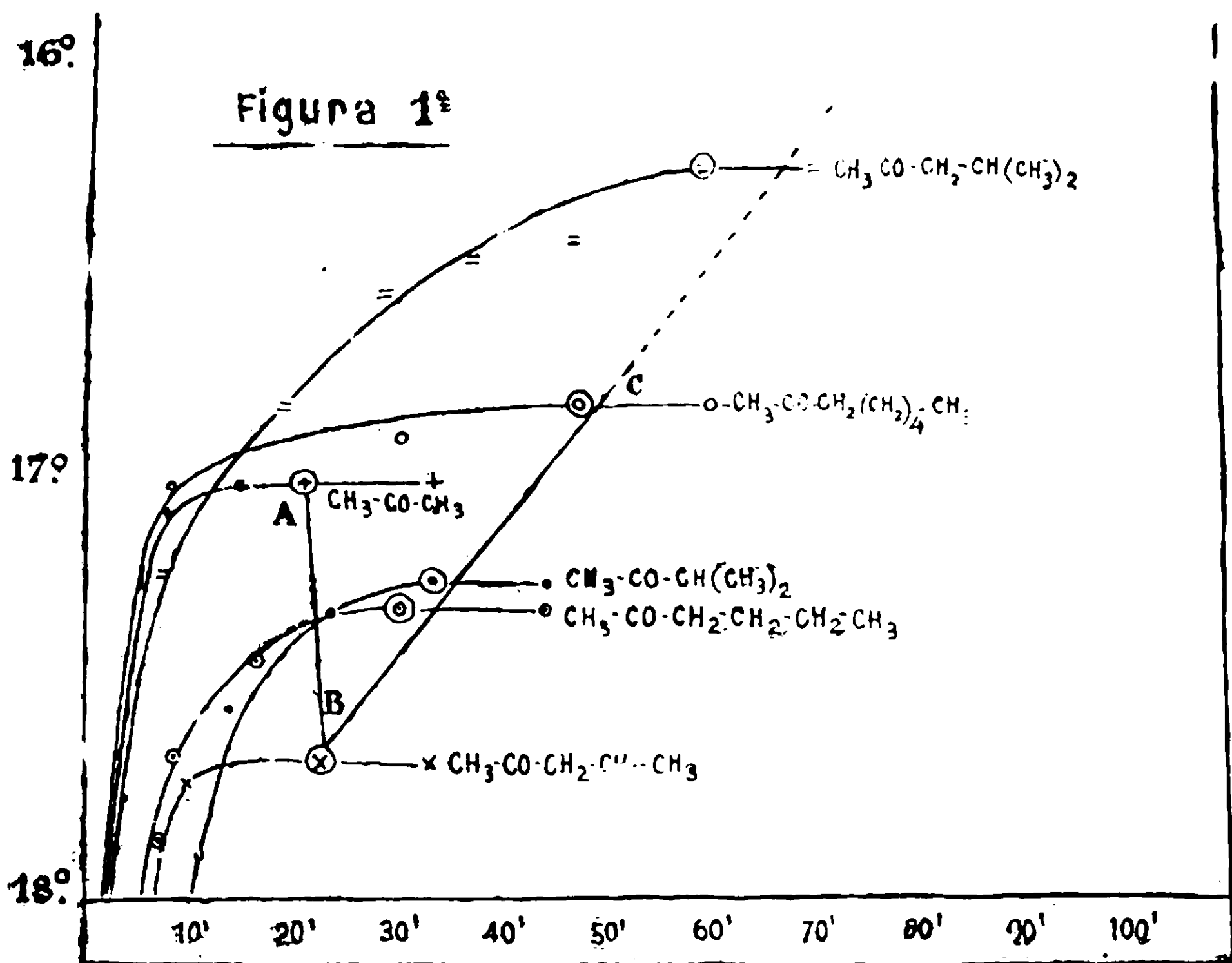
Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,35	—	—	—
2,7810	17 ,36	1°,99	81,88	dopo 7′
»	16 ,96	2 ,39	68,18	» 19′
»	16 ,70	2 ,65	61,49	» 28′
»	16 ,60	2 ,75	59,25	» 37′
»	16 ,57	2 ,78	58,61	» 46′
»	16 ,36	2 ,99	54,49	» 58′
»	16 ,36	2 ,99	54,49	» 69′
»	16 ,36	2 ,99	54,49	» 79′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Metilisobutilehetone	Fenilidraz.	Metilisobutilehetone
97,29	2,70	97,23	2,76

6) *Sistema fenilidrazina e metilessilchetone*

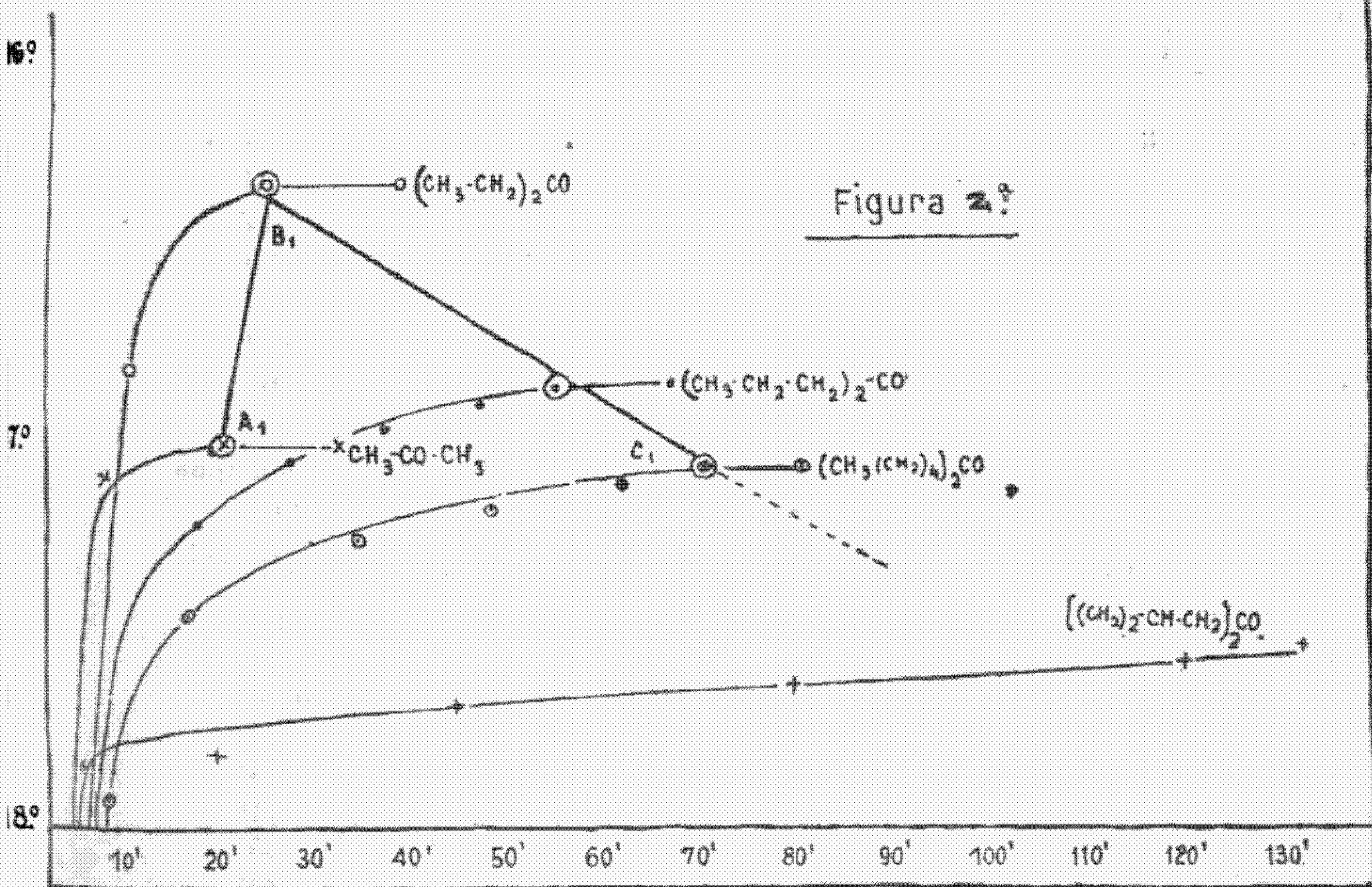
$CH_3.CO.CH_2.(CH_2)_4.CH_3 = 128.12$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
--	19°,32	—	—	—
2,6778	17 ,13	2°.19	74,04	dopo 8′
»	17 ,13	2 ,19	74,04	» 17′
»	17 ,01	2 ,31	70,20	» 30′
»	16 ,92	2 ,40	67,56	» 47′
»	16 ,92	2 ,40	67,56	» 60′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Metilessilchetone	Fenilidrazina	Metilessilchetone
97,39	2,61	97,88	2,11

7) *Sistema fenilidrazina e dietilchetone*

$CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3$ = 86,08

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,30	—	—	—
2,2771	16 ,90	2°,40	55,58	dopo 11′
»	16 ,44	2 ,86	48,33	» 26′
»	16 ,44	2 ,86	48,33	» 35′
»	16 ,42	—	—	» 46′
«	16 ,44	2 ,86	48,33	» 59′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Dietilchetone	Fenilidrazina	Dietilchetone
97,78	2,22	97,29	2,71

8) *Sistema fenilidrazina e dipropilchetone (4-eptanone)*

$CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_3 = 114,11$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,23	—	—	—
2,3498	17 ,41	1°,82	75,64	dopo 9′
»	17 ,20	2 ,03	67,82	» 18′
»	17 ,07	2 ,16	63,73	» 28′
»	16 ,99	2 ;24	61,46	» 38′
»	16 ,93	2 ,30	59,85	» 48′
»	16 ,91	2 ,32	59,34	» 56′
»	16 ,91	2 ,32	59,34	» 80′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Dipropilchetone	Fenilidrazina	Dipropilchetone
97,70	2,29	97,97	2,02

9) *Sistema fenilidrazina e diisobutilchetone (valerone)*

$(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH_2.CH(CH_3)_2 = 142,14$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°.30	—	—	—
3,0265	18 ,04	1°,26	140,73	dopo 5′
»	18 ,00	1 ,30	137,09	» 20′
»	17 ,87	1 ,43	124,62	» 45′
»	17 ,78	1 ,52	117,25	» 80′
»	17 ,64	1 ,66	107,36	» 120′
»	17 ,58	1 ,72	103,10	» 132′
»	17 ,47	1 ,82	96,95	» 161′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Diisobutilchetone	Fenilidrazina	Diisobutilchetone
97,06	2,93	97,85	2,14

10) *Sistema fenilidrazina e dipentilchetone (6-undecanone)*

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3 = 170,17$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°.20	—	—	—
3,2407	17 ,93	1°,27	149,50	dopo 8′
»	17 ,44	1 ,76	107,89	» 17′
»	17 ,25	1 ,95	97,37	» 35′
»	17 ,19	2 ,01	94,46	» 49′
»	17 ,11	2 ,09	90,84	» 62′
»	17 ,06	2 ,14	88,72	» 76′
»	17 .06	2 ,14	88,72	» 83′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Dipentilchetone	Fenilidrazina	Dipentilchetone
96,86	3,14	97,98	2,02

11) *Sistema fenilidrazina ed acetofenone*

$C_6H_5.CO.CH_3 = 120,06$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,28	—	—	—
2,8025	17 ,82	1°,46	112,46	dopo 15′
»	17 ,32	1 ,96	83,77	» 47′
»	17 ,13	2 ,15	76,37	» 76′
»	16 ,96	2 ,32	70,77	» 99′
»	16 ,83	2 ,45	67,01	» 115′
»	16 ,76	2 ,52	65,15	» 128′
»	16 ,76	2 ,52	65,15	» 136′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Acetofenone	Fenilidrazina	Acetofenone
97,30	2,70	97,55	2,44

12) *Sistema fenilidrazina e propiofenone*

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 = 134,08$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,32	—	—	—
3,2410	17 .41	1°,71	111.04	dopo 10′
»	16 ,96	2 ,16	87,91	» 28′
»	16 ,75	2 ,37	80,12	» 46′
»	16 ,46	2 ,62	72,47	» 87′
»	16 ,31	2 ,81	67,57	» 114′
»	16 ,27	2 ,85	66,62	» 134′
»	16 ,27	2 ,85	65,47	» 147′

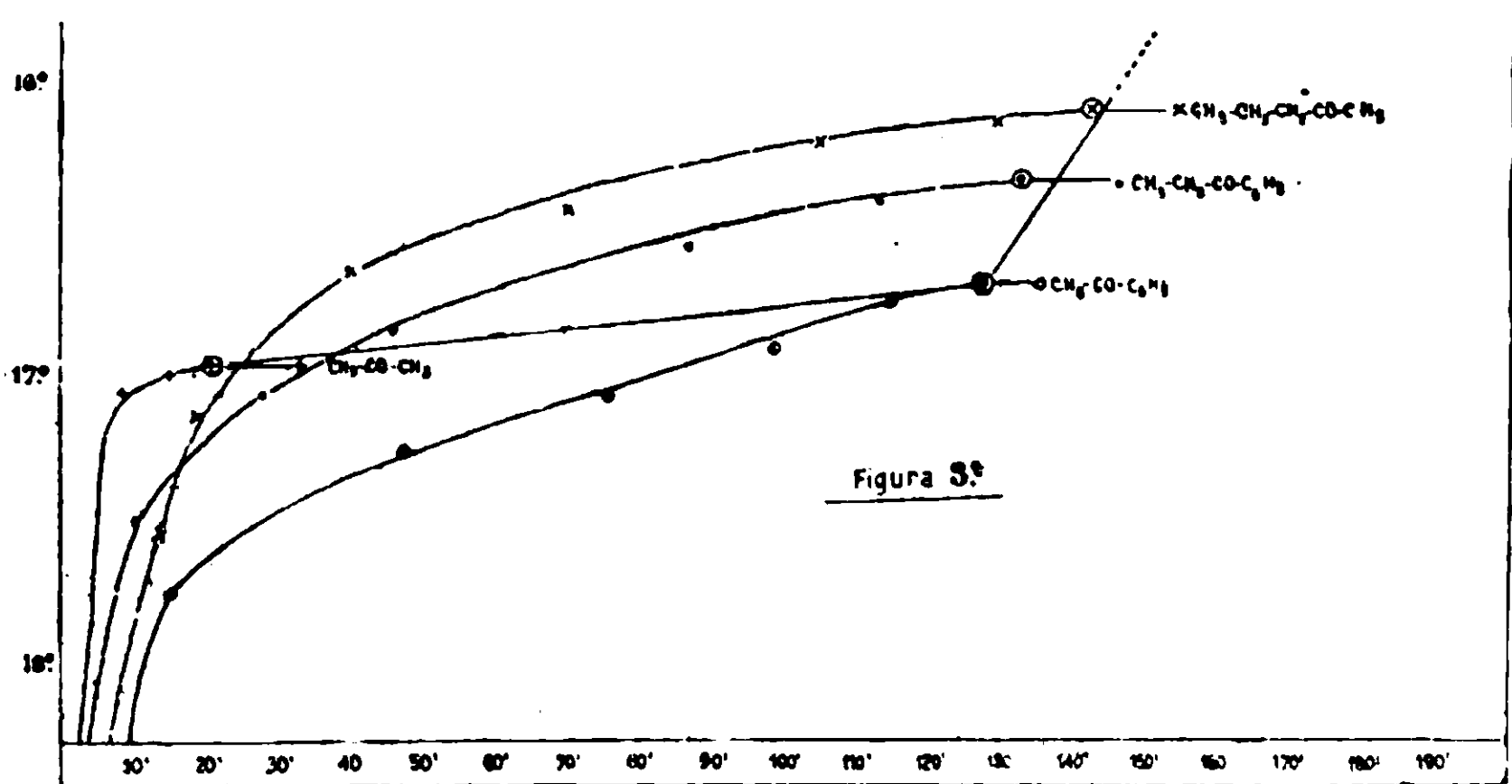
Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Propiofenone	Fenilidrazina	Propiofenone
96,86	3,13	97,52	2,47

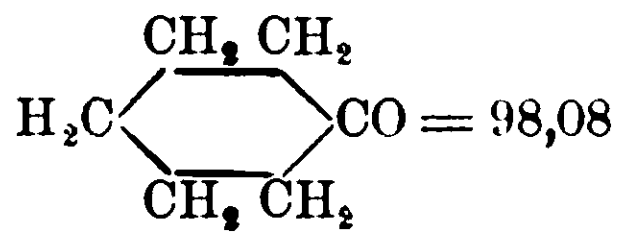
13) *Sistema fenilidrazina e propilfenilchetone*

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3 = 148,08$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,35	—	—	—
3,6795	17 ,66	1°,69	127,56	dopo 14′
»	17 ,27	2 ,08	103,64	» 19′
»	16 ,76	2 ,59	83,23	» 40′
»	16 ,57	2 ,78	77,54	» 71′
»	16 ,35	3 ,00	71,86	» 105′
»	16 ,28	3 ,07	70.22	» 130′
»	16 ,22	3 ,13	68,87	» 143′
»	16 ,22	3 ,13	68,87	» 166′

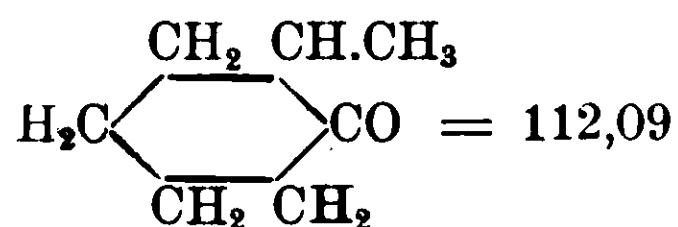
Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Propilfenilchetone	Fenilidrazina	Propilfenilchetone
96,45	3,55	97,49	2,51

Figura 3ª

14) *Sistema fenilidrazina e cicloesanone*

$$H_2C\langle\begin{matrix} CH_2 - CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{matrix}\rangle CO = 98{,}08$$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,26	—	—	—
2,1504	16 ,90	2°,36	53,38	dopo 16′
»	16 ,90	2 ,36	53,38	» 33′
»	16 ,87	—	—	» 50′
»	16 ,90	2 ,36	53,38	» 65′

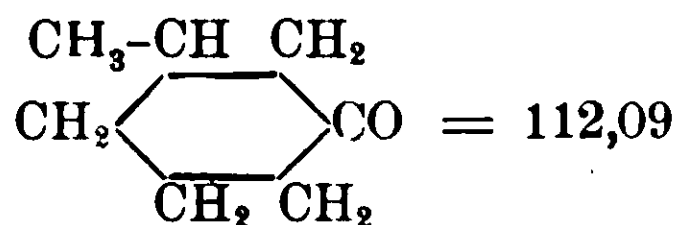
Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Cicloesanone	Fenilidrazina	Cicloesanone
97,89	210	97,70	2,29

15) *Sistema fenilidrazina e o-Metilcicloesanone*

$$H_2C\langle\begin{matrix}CH_2 & CH.CH_3\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\rangle CO = 112{,}09$$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M	Tempo
—	19°,25	—	—	—
2,4969	16 ,93	2°,32	63,05	dopo 14′
»	16 ,81	2 ,44	59,95	» 28′
»	16 ,81	2 ,44	59,95	» 55′
»	16 ,81	2 ,44	59,95	» 66′

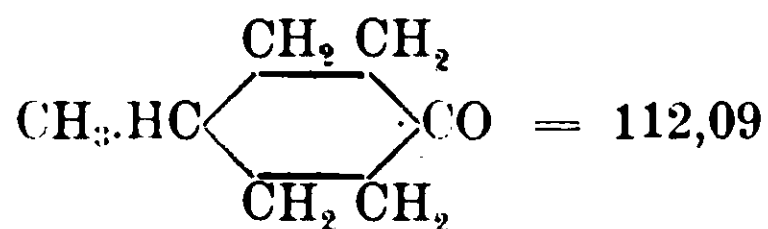
Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	o-Metilcloesanone	Fenilidraz.	o-Metilcicloesan.
97,56	2,43	97,81	2,18

16) *Sistema fenilidrazina e m-Metilcicloesanone*

$$CH_2\langle\begin{matrix}CH_3\text{-}CH & CH_2\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\rangle CO = 112{,}09$$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,32	—	—	—
2,3965	16 ,97	2°,35	59,74	dopo 15′
»	16 ,97	2 ,35	59,74	» 32′
»	16 ,91	—	—	» 50′
»	16 ,97	2 ,35	59,74	» 56′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	m.Metilcicloesanone	Fenilidraz.	m.Metilcicloesan.
97,65	2,34	97,84	2,15

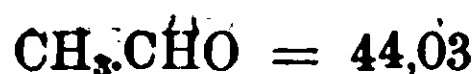
17) *Sistema fenilidrazina e p.Metilcicloesanone*

$$CH_3.HC\langle\begin{matrix}CH_2 & CH_2\\ CH_2 & CH_2\end{matrix}\rangle CO = 112{,}09$$

Conc. °/₀	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,26	—	—	—
2,3164	17°,01	2 ,25	60,32	dopo 15′
»	17 ,01	2 ,25	60,51	» 40′
»	17 ,01	2 ,25	60,31	» 62′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	p.Metilcicloesanone	Fenilidraz.	p.Metilcicloesan.
97,73	2,26	97,87	2,12

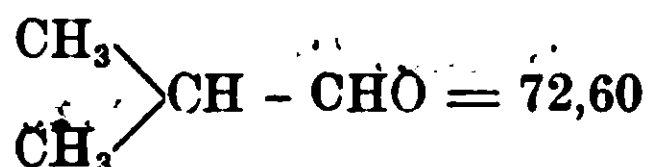
B) Aldeidi

1) *Sistema fenilidrazina e aldeide acetica*

$CH_3.CHO = 44,03$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,30	—	—	—
0,2105	18 ,71	0°,59	20,90	dopo 6′
»	16 ,71	0 ,59	20,90	» 21′
»	18 ,71	0 ,59	20,90	» 45′
»	18 ,80	—	—	» 56′
»	18 ,71	0 ,59	20,90	» 73′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Acetaldeide	Fenilidrazina	Acetaldeide
99,78	0,21	99,49	0,51

2) *Sistema fenildrazina ed aldeide isobutilica*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH - CHO = 72,60$$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,92	—	—	—
0,3458	18 ,80	0°.52	38,96	dopo 10′
»	18 ,82	0 ,54	37,51	» 20′
»	18 ,82	0 ,54	37,51	» 40′
»	18 ,82	0 ,54	37,51	» 65′
»	18 ,82	0 ,54	37,51	» 85′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Ald. isobutilica	Fenilidraz.	Ald. isobutilica
99,65	0,35	99,48	0,51

3) *Sistema fenilidrazina e aldeide capronica*

$(CH_3)_2.CH.CH_2.CH_2.CHO = 100,09$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,30	—	—	—
0,5000	18 ,83	0°,47	62,82	dopo 9′
»	18 ,78	0 52	56,83	» 15′
»	18 ,72	0 ,50	50,50	» 36′
»	18 ,72	0 ,58	50,50	» 54′
»	18 ,72	0 ,58	50,50	» 82′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Ald. capronica	Fenilidraz.	Ald. capronica
99,50	0,49	99,47	0,53

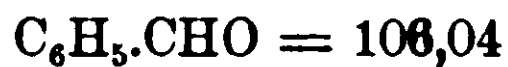
4) *Sistema fenilidrazina e aldeide nonilica*

$CH_3.(CH_2)_7.CHO = 142,14$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,23	—	—	—
0,6900	18 ,77	0°,46	87,88	dopo 7′
»	18 ,73	0 ,50	80,85	» 16′
»	18 ,74	0 ,49	82,50	» 29′
»	18 ,69	0 ,54	74,86	» 36′
»	18 ,66	0 ,57	70,92	» 43′
»	18 ,66	0 .57	70,92	» 60′
»	18 ,66	0 ,57	70,92	» 74′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Ald. nonilica	Fenilidraz.	Ald. nonilica
99,35	0,55	99,51	0,48

5) *Sistema fenilidrazina e aldeide benzoica*

$C_6H_5.CHO = 106,04$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,26	—	—	—
0,6673	18 ,41	0°,85	45,49	dopo 8′
»	18 ,41	0 ,85	45,49	» 17′
»	18 ,41	0 ,85	45,49	» 25′
»	18 ,39	—	—	» 53′
»	18 ,41	0 ,85	45,49	» 110′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Ald. benzoica	Fenilidraz.	Ald. benzoica
99,33	0,66	99,47	0.52

6) *Sistema fenilidrazina e aldeide p.toluica*

$CH_3.C_6H_4.CHO = 120,06$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,26	—	—	—
0,5822	18 ,66	0°,60	56,52	dopo 5′
»	18 ,66	0 ,60	56,92	» 16′
»	18 ,66	0 ,60	56,92	» 51′
»	18 ,66	0 .60	56,92	» 63′

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Ald. p.toluica	Fenilidraz.	Ald. p.toluica
99.42	0,57	99,63	0,36

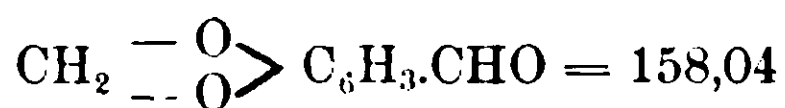
7) *Sistema fenilidrazina e aldeide salicilica*

$C_6H_4(OH)(CHO) = 122,04$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,31	—	—	—
0,5862	18 ,70	0°,61	58,30	dopo 6'
»	18 ,70	0 ,61	56,30	» 12'
»	18 ,72	0 ,59	—	» 40'
»	18 ,70	0 ,61	56,30	» 73'
»	18°,70	0 .61	56,30	» 150'

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidraz.	Aid. salicilica	Fenilidraz.	Aid. salicilica
99,41	0,58	99,58	0,41

8) *Sistema fenilidrazina e aldeide piperonilica*

$CH_2 \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix} > C_6H_3.CHO = 158,04$

Conc. %	Temp. di cong.	Abb. term.	M.	Tempo
—	19°,26	—	—	—
0,8189	18 ,16	0°,50	95,95	dopo 6'
»	18 ,69	0 ,57	84,17	» 15'
»	65 ,65	0 ,61	78,65	» 41'
»	18 .65	0 ,61	78,65	» 60'
»	18 ,65	0 ,61	78,65	» 93'

Rapporti ponderali		Rapporti molecolari	
Fenilidrazina	Piperonal	Fenilidrazina	Piperonal
99,18	0,81	99,46	0,53

Continuando queste ricerche con la fenilidrazina, cercherò di stabilire come vari il comportamento delle aldeidi e dei chetoni aventi nella loro molecola dei radicali diversi e nelle varie posizioni rispetto al gruppo carbonilico.

Pavia — Istituto di Chimica generale della R. Università.

Ricerche con la fenilidrazina.

Sul comportamento del semidrato di fenilidrazina come solvente crioscopico.

Nota V di BERNARDO ODDO

(Giunta il 5 marzo 1915).

Nella Nota II, determinando l'equilibrio di stato fra la miscela binaria acqua e fenilidrazina, ho trovato un minimo di congelamento a 16°, punto eutettico del sistema fenilidrazina ed idrato di fenilidrazina, ed un massimo in un rapporto molecolare di 66,38 di fenilidrazina per 33,62 di acqua, ciò che conduce ad un idrato della formola:

$$(C_6H_5.NH.NH_2)_2.H_2O$$

cioè per due molecole di fenilidrazina una molecola di acqua, che chiamerò col nome di semidrato [1]. Di questo ho fissato come punto di fusione 25°, 2, ed avendo già esperimentato la fenilidrazina anidra (p. f. 19°, 35) come solvente crioscopico, volli estendere le stesse ricerche al semidrato per potere in seguito anche stabilire le eventuali variazioni, in rapporto all'acqua, nelle svariate reazioni di condensazione e di addizione, delle quali nella Nota precedente incominciai già a riferire su quella che conduce alla formazione degli idrazoni.

Feci notare che per gli usi crioscopici conviene preparare il semidrato sul momento: 10 cc. di base anidra richiedono cc. 0,9 di acqua. Facendo quindi delle misure preliminari con pipette graduate e controllando poi con la pesata, riesce facile di mantenere il rapporto molecolare 2 di fenilidrazina per 1 di acqua.

[1] Il sistema fenilidrazina ed acqua è stato studiato nel 1910 anche da J. J. Blanksma. Il lavoro è riportato nel « Chemisch Weeckblad » di Amsterdam (vol. VII, pag. 417), ciò che io ho appreso per gentile avviso dello stesso Autore.

Confrontando i risultati da me ottenuti con quelli di Blanksma, essi si accordano bene per quanto riguarda l'esistenza della fenilidrazina semidrata. Non sono d'accordo però per l'esistenza di un'altro eutettico che Blanksma dice di osservare ad una concentrazione del 4.6 di fenilidrazina per 95,4 di acqua. Io già fiu dal primo lavoro avevo invece notato che aggiungendo, a poco a poco, la fenilidrazina in acqua, a quella concentrazione ed anche prima, non si ha che separazione del semidrato, perchè insolubile in quel rapporto nel solvente acqua. Nuove esperienze, eseguite quest'anno, mi hanno confermato quanto sopra.

D'altra parte è pure comodo il controllo mediante il punto di congelamento del semidrato formatosi. Ciò si ottiene aggiungendo in piccolo difetto l'acqua richiesta dalla fenilidrazina pesata, e determinando il punto di congelamento; si aggiunge poi a piccole gocce altra acqua fino ad ottenere per due volte costanza nel valore di esso.

Precedentemente mi sono limitato a determinare solo la costante crioscopica [K] del semidrato di fenilidrazina. In questo lavoro riporto i risultati ottenuti sciogliendo in esso varie classi di sostanze.

Impiegando allora come sostanze disciolte il difenile, la naftalina ed il veratrolo, ottenni come media di quattro determinazioni, per l'abbassamento molecolare:

$$K = 44,15$$

Un valore molto vicino ottenni ora con le due altre seguenti serie di determinazioni, usando come sostanze disciolte il dibenzile e il safrolo.

1) *Dibenzile:* $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5 = 182,11$

Fenilidrazina anidra imp.	gr.	10,3389	Acqua in eccesso	gr.	0,0002
Acqua necessaria	»	0,8609	Solvente impieg.	»	11,2000
Acqua aggiunta	»	0,8611			

Num. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	K	Media
1	0,1129	0°,028	45,13	
2	0,3396	0 ,082	43,97	
3	0,7636	0 ,191	45,55	44,27
4	1,0761	0 ,260	44,00	
5	1,7950	0 ,421	42,71	

2) *Safrolo:* $CH_2\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3.CH_2.CH = CH_2 = 162,08$

Fenilidrazina imp.	gr.	10,0229	Acqua in eccesso	gr.	0,0004
Acqua necessaria	»	0,8347	Solvente impiegato	»	10,8580
Acqua aggiunta	»	0,8351			

Num. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	K	Media
6	0,2186	0°,054	40,03	
7	0,3136	0°,086	44,44	
8	0,5501	0°,148	43,60	
9	1,8063	0°,477	42,80	42,81
10	2,4080	0°.624	42,00	
11	3,1686	0°,860	43,99	

Dalla media di queste determinazioni si otterrebbe per l'abbassamento molecolare K = 43,54 invece di 44,15; ma io ho creduto di attenermi a quest'ultimo valore essendo data la differenza non dall'idrocarburo dibenzile ma dal safrolo che contiene un gruppo ossimetilenico.

La costante del semidrato risulta perciò più piccola di quella della fenilidrazina anidra, per la quale ho trovato K = 58,59; il calore latente di fusione (W) sarà quindi più grande.

Applicando la nota formola di Van't Hoff si ha per la fenilidrazina anidra:

$$W = 29,27$$

Per il semidrato si calcola invece:

$$W = \frac{0,02 \times T^2}{K} = \frac{0,02(273 + 25,2)^2}{44,15} = 40.28$$

Le determinazioni vennero eseguite in provetta Beckmann per crioscopia con agitatore a mano e con dispositivo a corrente d'idrogeno puro e secco. La fenilidrazina venne purificata nel modo già descritto nelle note precedenti; l'acqua impiegata era bidistillata e le sostanze usate, provenienti dalla fabbrica Kahlbaum o Schuchardt, vennero tutte convenientemente purificate.

Comportamento di sostanze a funzione diversa in soluzione nella fenilidrazina semidrata.

A) Idrocarburi.

1) *Benzolo:* C_6H_6 = 78,04

Fenilidrazina imp.	gr. 9,1326	Acqua in eccesso	gr. 0,0021
Acqua necessaria	» 0,7604	Solvente imp.	» 9,8951
Acqua aggiunta	» 0,7625		

Num. d'ord.	Conc. %	Abb. term.	M.
12	0,4489	0°,258	76,82
13	0,5667	0 ,479	84,21
14	0,9720	0 ,819	83,77
15	1,5539	1 ,096	87,65
16	2,1758	1 ,329	88,76
17	2,6718	1 ,627	89,24

2) *Toluene*: $C_6H_5.CH_3$ = 92,06

Fenilidrazina imp. gr. 7,9724 | Acqua in difetto gr. 0,0018
Acqua necessaria » 0,6638 | Solvente imp. » 8,6344
Acqua aggiunta » 0,6620

18	0,4159	0°,204	90,02
19	0,6009	0 ,280	94,76
20	1,0909	0 ,491	98,09
21	1,7511	0 ,757	102,12
22	2,4298	1 ,018	105,38
23	3,1270	1 ,296	106.52
24	3,7744	1 ,527	109,12
25	4,7137	1 ,868	111,40

3) *p.Xilolo:* $C_6H_4.(CH_3)_2$ = 106,08

Fenilidrazina imp. gr. 12,2889 | Acqua in difetto gr. 0,0012
Acqua necessaria » 1,0233 | Solvente imp. » 13,3110
Acqua aggiunta » 1,0221

26	0,3010	0°,149	89,18
27	0,6005	0 ,247	107,33
28	0,8956	0 ,357	110,76
29	1,2419	0 ,483	113,51
30	1.7658	0 ,668	116,71
31	2.2933	0 ,833	121,87

4) *Cimolo:* $C_6H_4\langle {CH_3 \ (1) \atop CH = (CH_3)_2 \ (4)}$ = 134,11

Fenilidrazina imp. gr. 10,0156 | Acqua in eccesso gr. 0,0014
Acqua necessaria » 0,8340 | Solvente imp. » 10,8510
Acqua aggiunta » 0,8354

32	0,3008	0°,102	130,20
33	0,5002	0 .161	137,18
34	0.7947	0 ,241	145,60
35	1,2338	0 ,357	152,59
36	1,6154	0 ,439	162,46
37	1,9848	0 ,510	171,83
38	2,1976	0 ,539	180,01

B) Alcooli

1) *Alcool etilico:* $C_2H_5.OH$ = 46,04

Fenilidrazina imp.	gr.	10,0228	Acqua in eccesso	gr.	0,0002
Acqua necessaria	»	0,8346	Solvente imp.	»	10,8576
Acqua aggiunta	»	0,8348			

39	0,2576	0°,241	47,20
40	0,4143	0 ,361	50,68
41	9,9678	0 ,849	50,33
42	1,3989	1 ,212	50,96
43	1,7961	1 ,547	51,26
44	2,2210	1 .880	52,16
45	2,7746	2 ,300	53,26

2) *Alcool propilico normale:* $CH_3.CH_2.CH_2.OH$ = 60,06

Fenilidrazina imp.	gr.	6,7191	Acqua in eccesso	gr.	0,0080
Acqua necessaria	»	0,5595	Solvente imp.	»	7,2866
Acqua aggiunta	»	0 5675			

46	0.3434	0°.245	61,90
47	0,4491	0 ,304	65,23
48	0,4843	0 ,318	47 25
49	1,1896	0 ,781	67,25
50	1,8675	1 ,219	67,64
51	2,7170	1 ,733	71,22
52	4,1926	2 ,590	71.47

3) *Alcool isobutilico:* $(CH_3)_2$ = $CH.CH_2.OH$ = 74,08

Fenilidrazina imp.	gr.	7,6393	Acqua in eccesso	gr.	0,0026
Acqua necessaria	»	0,6411	Solvente imp.	»	8,3430
Acqua aggiunta	»	0,6437			

53	0,4255	0°,243	77,30
54	1,0427	0 ,629	73,18
55	1,3903	0 ,920	66.00
56	2,3253	1 ,269	80,89
57	3,1903	1 ,668	84,43
58	3.8115	1 ,969	85,46
59	4,6649	2 ,323	86,39

4) *Glicol etilenico*: $C_2H_4(OH)_2$ = 62,04

Fenilidrazina imp.	gr.	8,5919	Acqua in difetto	gr.	0,0072
Acqua necessaria	»	0,7154	Solvente imp.	»	9,3001
Acqua aggiunta	»	0,7082			

60	0,4208	0°,291	63,95
61	0,6073	0 ,405	66,21
62	0,9009	0 ,569	69,91
63	1,8627	1 .136	70,20
64	2,8846	1 ,791	71,11
65	4,7990	2 ,933	72,24

5) *Trifenilcarbinolo:* $(C_6H_5)_3 \equiv C.OH$ = 260,12

Fenilidrazina imp.	gr.	8,5576	Acqua in eccesso	gr.	0,0016
Acqua necessaria	»	0,7126	Solvente imp.	»	9,2718
Acqua aggiunta	»	0.7142			

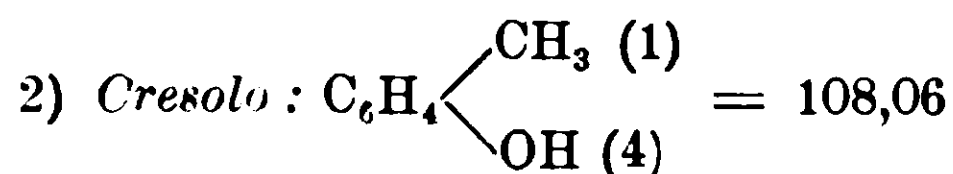
66	0,3221	0°,054	263,41
67	0,6035	0 ,099	269,15
68	1,0026	0 ,178	260,39
69	1,6306	0 ,278	258,97
70	2,3729	0 ,391	276,94

C) **Fenoli**

1) *Fenolo:* $C_6H_5.OH$ = 94,04

Fenilidrazina imp.	gr.	7,6196	Acqua in eccesso	gr.	0,0210
Acqua necessaria	»	0,7270	Solvente imp.	»	8,3676
Acqua aggiunta	»	0,7480			

71	0,7585	0°,357	92,81
72	1,7018	0 ,803	93,56
73	2,1607	1 ,068	89,32
74	2.9482	1 ,445	90,07
75	4.4421	2 ,092	93,47

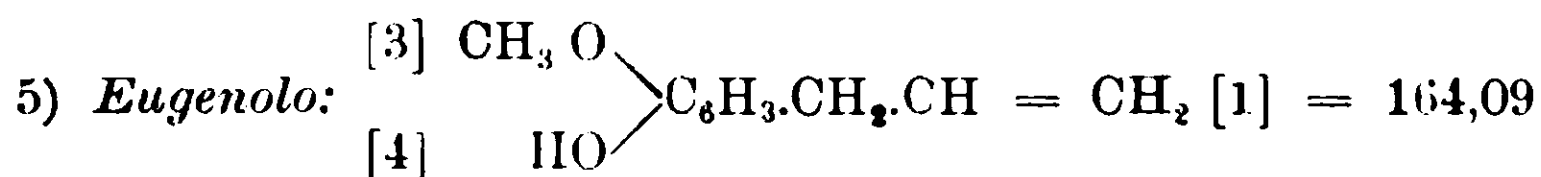
2) *Cresolo :* $C_6H_4\langle{}^{CH_3\ (1)}_{OH\ (4)}$ = 108,06

Fenilidrazina imp.	gr. 7,2605	Acqua in difetto gr. 0,0092	
Acqua necessaria	» 0,6045	Solvente impieg. » 7,8558	
Acqua aggiunta	» 0,5953		
76	0.3484	0°.145	106,10
77	0,6646	0 ,268	109,50
78	0,9837	0 .394	110,24
79	2,1217	0 ,854	109,69
80	4,7543	1 ,876	111,89
81	7,2886	2 ,898	111,04

3) *β-Naftolo:* $C_{10}H_7 . OH$ = 144,06

Fenilidrazina imp.	gr. 8.3064	Acqua in difetto gr. 0.0037	
Acqua necessaria	» 0,6916	Solvente impieg. » 8,9943	
Acqua aggiunta	» 0,6879		
82	0,3755	0°.124	132,98
83	0,5781	0 ,196	130,21
84	0,8783	0 ,284	136,53
85	1,7034	0 .524	143,52
86	2.8740	0 .920	137,44

4) *Resorcina:* $C_6H_4(OH)_2$ = 110,04

Fenilidrazina imp.	gr. 7,0955	Acqua in eccesso gr. 0,0095	
Acqua necessaria	» 0,5908	Solvente impieg. » 7.6958	
Acqua aggiunta	» 0,6003		
87	0,8704	0°,342	112.36
88	1,9595	0 ,843	102,62
89	3,0406	1 ,305	102,86
90	3,6759	1 .5807	102,26
91	4.5970 (1)	———	———

5) *Eugenolo:* $\left.\begin{matrix}[3]\ CH_3O \\ [4]\ HO\end{matrix}\right\rangle C_6H_3.CH_2.CH = CH_2\ [1]$ = 164,09

(1) A quest'ultima concentrazione non si è potuto determinare il punto di congelamento, perchè si è separato un prodotto solido, che potrebbe essere il composto di addizione tra resorcina e fenilidrazina ottenuto da A. V. Baeyer e E. Rochendorfer (Berichte, 22, 2189, 1883) e corrispondente alla formola $C_6H_4(OH)_2 . 2C_6H_5 . NH . NH_2$.

Fenilidrazina imp. gr. 7,7461 — Acqua in difetto gr. 0,0006
Acqua necessaria » 0,6450 — Acqua impieg. » 8,3905
Acqua aggiunta » 0,6444

92	0,7210	0°,177	179,84
93	1,6506	0 ,436	167,16
94	3,2191	0 ,839	169,39
95	5,8864	1 ,507	172,45
96	10,6269	2 ,545	173,94

D) Acidi.

1) *Acido benzoico:* $C_6H_5 . COOH = 122,04$

Fenilidrazina imp. gr. 5,5120 — Acqua in difetto gr. 0,0027
Acqua necessaria » 0,4589 — Solvente impieg. » 5,9682
Acqua aggiunta » 0.4562

97	0,6568	0°,241	120,32
98	0,9684	0 ,346	123,45
99	4,2458	1 ,506	124,47
100	4,8406	1 ,886	113,31
101	4,8560	2 ,285	113,14

2) *Acido salicilico:* $C_6H_4 \langle {OH \atop COOH} = 138,04$

Fenilidrazina imp. gr. 8,1412 — Acqua in difetto gr. 0,0025
Acqua necessaria » 0,6779 — Solvente impieg. » 8,8166
Acqua aggiunta » 0,6754

102	0 ,1628	0°,052	138,26
103	0 ,2801	0 ,088	140.57
104	0°,6877	0 ,220	138,01
105	1 ,6729	0 ,542	136,26
106	2 ,6089	0 ,826	139,45 ([2])

([2]) Si volle provare anche l'acido ossalico cristallizzato, ma non fu possibile determinarne il punto di congelamento, perchè fin dalla prima concentrazione si formò un precipitato bianco che non si è sciolto nell'eccesso di fenilidrazina.

Dopo avere aggiunto altro acido ossalico fino ad ottenere nna concentrazione del 12,45 °/₀ di fenilidrazina, si raccolse su filtro il precipitato, si lavò ripetutamente con etere anidro e poi si mise ad asciugare nel vuoto.

Sul prodotto così ottenuto si determinò l'acido ossalico volumetricamente, sciogliendolo a caldo in acqua.

Gr. 0,4046 di prodotto richiesero cc. 5,20 di NaOH $N/_2$ pari a gr. 0,1170 di acido ossalico.

Trovato °/₀: $(COOH)_2$ 28,99; calcolato per $(C_6H_8N)_2.C_2H_2O_4$ $(COOH)_2$ 29,39.
Corrisponde quindi all'ossalato di fenilidraziua riportato dal Beilstein.

E) **Basi.**

1) *Piridina:* C_5H_5N = 79,04

Fenilidrazina imp.	gr. 7,9332	Acqua in difetto	gr. 0,0028
Acqua necessaria	» 0,6606	Solvente impieg.	» 8,5910
Acqua aggiunta	» 0,6578		
107	0,2646	0°,146	80,04
108	0,4486	0 ,250	79,24
109	0,7099	0 ,361	86,83
110	0,8647	0 ,452	84,47
111	1,8614	0 ,943	87,15
112	4,0852	2 ,041	88,37

2) *Piperidina:* $C_5H_{11}N$ = 85,08

Fenilidrazina imp.	gr. 7,2740	Acqua in eccesso	gr. 0,0103
Acqua necessaria	» 0,6057	Solvente impieg.	» 7.8900
Acqua aggiunta	» 0,6160		
113	0,2599	0°,140	81,99
114	0,3773	0 ,196	85,01
115	0,3969	0 ,208	84,26
116	0.7038	0 ,339	91,67
117	2,3984	1 ,017	104,15
118	4,8018	2 ,017	105,11
119	9,1338	4 ,252	94,84

3) *Anilina:* $C_6H_5 . NH_2$ = 93,05

Fenilidrazina imp.	gr. 6,5210	Acqua in eccesso	gr. 0,0058
Acqua necessaria	» 0.5430	Solvente impieg.	» 7,0698
Acqua aggiunta	» 0,5488		
120	0,5077	0°,243	92 25
121	0,7916	0 ,361	96,82
122	1,0437	0 ,447	103.09
123	2.7163	1 ,211	99,03
124	4,0856	1 ,725	104,57
125	6,8880	2 ,964	102,60
126	10,4813	4 ,411	104,20

4) *Dimetilanilina:* $C_6H_5N(CH_3)_2$ = 121,08

Fenilidrazina imp.	gr. 7,9623	Acqua in eccesso	gr. 0,0033
Acqua necessaria	» 0,6630	Solvente impieg.	» 8,6286
Acqua aggiunta	» 0,6663		
127	0,5401	0°,207	115,20
128	0,8753	0 ,321	120,40
129	1,1244	0 ,401	123,80
130	2,8832	0 ,535	125,66
131	2,9830	1 ,013	130,01
132	5,5755	1 ,783	138,06
133	8,2837	2 ,528	144,67

5) *Chinolina:* C_9H_7N = 129,05

Fenilidrazina imp.	gr. 6.9120	Acqua in difetto	gr. 0,0133
Acqua necessaria	» 0,5755	Solvente impieg.	» 7.4742
Acqua aggiunta	» 0,5622		
134	0,4272	0°,145	130,10
135	0,7921	0 ,271	129,06
136	1,0260	0 ,341	132,85
137	2,0603	0 ,675	134,76
138	4,1769	1 ,329	138,76
139	5,2819	1 ,670	139,64

Dai dati su riportati risulta che tutte le sostanze impiegate hanno comportamento normale, e sono paragonabili a quelli ottenuti con la fenilidrazina anidra.

Con gli idrocarburi si ha con l'aumentare della concentrazione un aumento graduale del peso molecolaro; lo stesso avviene, ma un po' meno marcatamente, con gli alcooli. Numeri molto vicini a quelli richiesti dal peso molecolare normale si ottengono con i fenoli, con gli acidi e con le basi.

Ringrazio sentitamente la signorina Lina Traverso, laureanda in Chimica generale, per il diligente aiuto prestatomi nella parte sperimentale di questo e del precedente lavoro.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell' Università.

Responsabile **Emanuele Paternó**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

Sulle leghe di manganese e oro
Nota di N. PARRAVANO.

Le ricerche esposte in una nota precedente sulle leghe di zinco e manganese ([1]) hanno fornito un nuovo esempio della somiglianza di comportamento rispetto a vari metalli, che passa fra il manganese e gli elementi ferro-cobalto-nichel. Era noto che questi formano composti con lo zinco; ebbene lo stesso si è trovato che fa il manganese. L'analogia si è rivelata tanto stretta che le formole dei composti di Zn-Mn —$MnZn_7$ e $MnZn_3$— sono le stesse di quelle dei composti di Zn-Fe— $FeZn_7$ e $FeZn_3$—.

Allo scopo di approfondire la conoscenza di questi rapporti fra gruppi e gruppi di metalli ho voluto studiare anche le leghe di manganese e oro.

Fin dal 1907 il Tammann, traendo conseguenze d'indole generale dalle ricerche eseguite nel suo laboratorio ([2]), ha pubblicato un quadro riassuntivo del comportamento del sottogruppo Cu-Ag-Au rispetto a Mn-Fe-Co-Ni. Questo quadro si è venuto da quell'epoca completando, e, messo al corrente con i risultati delle esperienze più recenti, è riprodotto nella Metallographie dello stesso autore ([3]). Si deduce da esso che una notevole regolarità esiste nella variazione del comportamento di Cu, Ag, Au rispetto ai termini della serie Mn, Fe, Co, Ni.

Cu forma con Mn una serie continua di cristalli misti; con Fe la serie è interrotta da una lacuna fra 2,5 e 99 % Cu, con Co da 10 a 96 % Cu, e con Ni si ha di nuovo miscibilità solida completa. La capacità a formare cristalli misti ha perciò un minimo nel Fe.

Ag ha un comportamento analogo, solo bisogna per esso prendere in considerazione anche la miscibilità allo stato liquido. Si trova così che con Mn la miscibilità liquida è interrotta fra 31 e 94 % Mn e la solida fra 20 e 100 Mn, con Fe e Co manca qualunque miscibilità allo stato liquido e allo stato solido, con Ni si ha di nuovo una certa solubilità allo stato liquido e allo stato solido ([4]).

([1]) Gazz. chim. it., *45*, I, 1, (1915).
([2]) Zeit. anorg. Ch., *53*, 451 (1907).
([3]) Voss. Leipzig, 1914, pag. 237.
([4]) P. de Cesaris, Gazz. chim. it., *43*, II, 365 (1913).

Nei caso di Au si ha con Fe, Co, Ni miscibilità liquida completa, e miscibilità solida interrotta: in Au-Fe tra 20 e 82 % Fe, in Au-Co tra 6 e 96.5 % Co, e in Au-Ni tra 8 e 80 % Ni [1]. Il minimo di miscibilità solida è perciò spostato da Fe a Co.

Per analogia con Ag e Cu si sarebbe perciò aspettato in Au-Mn miscibilità liquida completa e miscibilità solida più estesa che in Au-Fe. Le ricerche qui esposte provano invece che il comportamento di Au rispetto a Mn è diverso da quello che per detta analogia si poteva prevedere: Mn si scioglie allo stato solido in Au fino alla proporzione del 10,5 %, e Au in Mn fino alla proporzione del 25 % circa. Questi valori di solubilità sono l'uno inferiore e l'altro superiore dei corrispondenti di Au-Fe. Inoltre il diagramma di fusione è il più complicato di tutti quelli riassunti nel ricordato schema del Tammann, perchè in esso compaiono: un composto ben definito AuMn, che può sciogliere sia Au che Mn allo stato solido, una lacuna liquida fra 50 e 57,5 di Mn, e complesse trasformazioni, di natura non definita, allo stato solido.

Questo comportamento allontana notevolmente il manganese da Fe, Co, Ni, e l'oro dal suo omologo Cu, e mostra come le caratteristiche individuali di ciascun metallo intervengano spesso a creare eccezioni al comportamento generale dei gruppi.

(Con U. Perret).

Le esperienze sono state eseguite nella maniera solita, adoperando oro a $^{1000}/_{1000}$ e manganese « chemisch rein » di de Haën. Le fusioni sono state fatte in provette di porcellana di Berlino fino al 45 % di Mn, ed in provette di magnesia da 45 % Mn in su.

Le masse fuse erano protette dall'ossidazione da una lenta corrente di idrogeno.

Fino al 70 % di Mn è stato possibile difendere la pinza termoelettrica con i soliti tubi di porcellana; per le leghe con contenuti superiori di Mn si è dovuto invece ricorrere al rivestimento del tubo di difesa con filo di amianto e pasta di ossido di magnesio.

I risultati delle esperienze sono riassunti nella tabella I, ed il diagramma che se ne ricava è riprodotto nella fig. 1.

[1] P. de Cesaris, Gazz. chim. it., *43*, II, 609 (1913).

TABELLA I.

N. d'ordine	Contenuto in per cento di Mn	Temp. iniziali di solidificaz.	Temp. finali di solidificaz.	Temp. di arresto			Durate di arresto	Temp. di trasformazione
				I	II	III		
	Punto di fusione di Au = 1064°							
1	2,5	1035°	1025°	—	—	—	—	—
2	5,0	1025	1015	—	—	—	—	—
3	6,0	1015	1005	—	—	—	—	—
4	8,0	1005	995	—	—	—	—	—
5	9,0	1000	990	—	—	—	—	—
6	10,0	990	—	—	—	—	—	—
7	12,0	1010	—	990°	—	—	—	—
8	13,0	1030	—	990	—	—	—	—
9	14,0	1070	—	—	—	—	—	—
10	15,0	1115	—	—	—	—	—	—
11	20,0	1205	1180	—	—	—	—	—
12	21,8	1225	—	—	—	—	—	—
13	25,0	1220	1195	—	—	—	—	—
14	30.0	1190	—	—	—	—	—	660
15	35,0	1150	—	—	1085	—	30″	650
16	40,0	1110	—	—	1080	—	70	650
17	42,5	1100	—	—	1075	—	100	620
18	45,0	1090	—	—	1080	—	120	600
19	47,5	1090	—	—	—	—	—	630
20	50,0	1135	—	—	1085	—	—	640
21	52,5	1140	—	—	1080	—	—	620
22	55.0	1140	—	—	1085	—	—	650 570
23	57,5	1140	—	—	1085	—	—	590
24	60,0	1175	—	—	1090	1140	—	580
25	62.5	1190	—	—	—	1140	—	600
26	65.0	1200	—	—	1080	1140	—	600
27	67,5	1210	—	—	1075	1145	—	590
28	70,0	212	—	—	1080	1145	—	600
29	75,0	1218	—	—	—	—	—	590
30	80,0	1222	—	—	—	—	—	620
31	90,0	1230	—	—	—	—	—	—
	Punto di fusione di Mn = 1247°							

Le determinazioni sperimentali non presentano difficoltà da 100 a 55 % di Au; a concentrazioni minori di Au la determinazione dei punti critici è però intralciata da notevoli sopraraffreddamenti che svisano completamente, quando non si riesca ad impedirli agitando, le curve di raffreddamento. Perciò delle leghe fra 100 e 60 Au le curve di raffreddamento sono state determinate soltanto tre volte per ogni lega, mentre fra 57,5 e 0 Au la determinazione è stata fatta per ogni composizione non meno di sei volte su due campioni diversi preparati indipendentemente. Nell'intervallo fra 50 e 42,5 Au, entro cui è compresa la lacuna di miscibilità liquida, si sono preparate per ogni composizione tre leghe diverse, e di ognuna si è determinata la curva di raffreddamento non meno di tre volte.

E' occorso perciò un lavoro molto lungo e minuzioso a precisare le caratteristiche di questo diagrammà di fusione. Solo così però è stato possibile definire la posizione delle singole curve di equilibrio e limitare esattamente i diversi campi di stato.

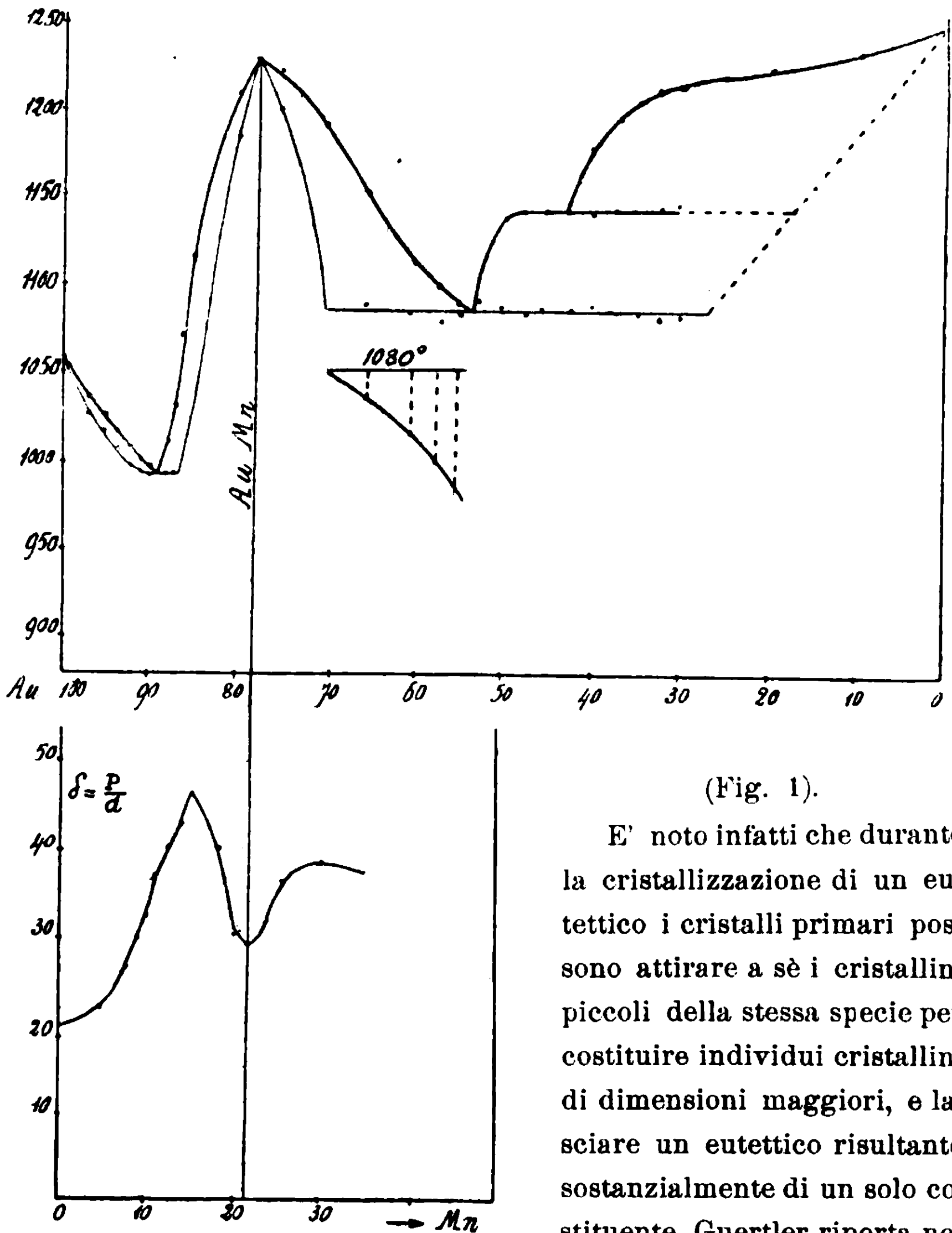
Le durate di arresto in corrispondenza degli equilibri invarianti, che con tanto frutto vengono generalmente utilizzate a questo scopo, non avrebbero potuto dare lo stesso risultato: a 990°, per l'intervallo di lacuna solida fra 10,5 e 14 % Mn, a causa della ristrettezza dell'intervallo stesso; a 1140° e a 1080° perchè, anzichè dei veri arresti, il più delle volte si sono avuti in corrispondenza di queste temperature dei rallentamenti i quali non permettevano di risalire agevolmente a valori sicuri delle durate.

Per aggiunta di manganese, il punto di fusione dell'oro si abbassa da 1064° sino a 990° per una concentrazione in manganese del 10,5 %. In questo intervallo si separano cristalli misti: l'esame microscopico infatti non rivela che la solita struttura omogenea delle soluzioni solide.

Questo primo tratto della curva di fusione si presta a una doppia interpretazione. Può essere: sia che si abbia a che fare con una curva di fusione di cristalli misti con minimo, sia che l'orizzontale eutettica a 990° si continui un po' oltre il minimo verso Au.

Rapporti simili hanno trovato, ad esempio, Ruer nelle leghe di Pd - Pb fra Pd_3Pb e Pd [1], Grube nelle leghe di Al - Mg fra Al_3Mg_4

[1] Zeit. anorg. Ch., *52*, 355 (1907).

e Al ([1]), e Saldau nelle leghe di Au - Cd fra AuCd e Au ([2]). Decidere con quale dei due tipi di diagramma si abbia a che fare non è sempre possibile.

(Fig. 1).

E' noto infatti che durante la cristallizzazione di un eutettico i cristalli primari possono attirare a sè i cristallini piccoli della stessa specie per costituire individui cristallini di dimensioni maggiori, e lasciare un eutettico risultante sostanzialmente di un solo costituente. Guertler riporta nel suo trattato ([3]) due microfotogrammi, di una lega di Ni-Sn e di una di Zn-Sb, i quali dimostrano con tutta evidenza l'azione attrattiva che i cristalli primari esercitano sui cristallini della stessa specie contenuti nell'eutettico. Lo stesso au-

([1]) Zeit. anorg. Ch., *45*, 229 (1905).
([2]) Int. Zeit. Metall., *7*, 20 (1914).
([3]) Metallographie, I, 262.

tore ha anche dimostrato in seguito che questo fenomeno si produce in misura rimarchevole nelle leghe di Sn-Cd ([1]). Spingendo al limite le condizioni discusse dal Guertler può darsi il caso che là dove, secondo il diagramma di stato, si aspetterebbe una struttura eutettica, si trovi invece una struttura omogenea persino con il reticolo poligonale caratteristico ([2]). Perciò non l'analisi termica può decidere la questione indicata, la quale esigerebbe osservazioni delicate non consentite dalla sensibilità del metodo, e neppure l'esame microscopico, potendosi anche trovare una struttura omogenea invece della eutettica.

Saldau è riuscito a mostrare la natura eterogenea della lega corrispondente al suo minimo con una ricottura prolungata per 10 giorni. Noi abbiamo egualmente sottoposto una lega al 10,5 % Mn ad una ricottura di 5 giorni a circa 850° senza però riuscire a mettere in rilievo nessuna eterogeneità di struttura.

La composizione del minimo nel caso di Pd-Pb e di Au-Mn corrisponde a formule semplici di composti, rispettivamente Pd_4Pb e Au_5Mn_2; non così invece in Ai-Mg e in Au-Cd. Non vi è però nessun motivo che obblighi ad ammettere l'esistenza dei due composti indicati.

Continuando a crescere il contenuto di Mn oltre il 10 % il punto di fusione torna a salire e raggiunge un massimo a 1225° alla concentrazione di 21,8 % di Mn. In questo campo di concentrazione le leghe fra 10 e 14 % (esclusa) di Mn presentano una solidificazione primaria e una secondaria alla temperatura costante di 990°. Queste risultano infatti di due costituenti: uno primario e uno secondario eutettico. Il microfotogramma 1 riproduce la struttura di una lega a 12 % di Mn (attacco con tintura di iodio). L'eutettico manca, come si è detto, nella lega al 10 %; si presenta in quella al 12 e al 13, e manca di nuovo in quella al 14. Da 14 a 21,8 % di Mn le leghe tornano ad essere omogenee.

Facendo crescere ancora il contenuto di Mn, il punto di fusione torna regolarmente ad abbassarsi fino a 1080° e a una concentrazione di circa il 46 % di Mn. Le leghe fra 21,8 e 30 % di Mn solidificano in un solo intervallo di temperatura e sono omogenee; quelle fra 30 e 46 di Mn solidificano invece in due tempi ed hanno struttura eterogenea:

([1]) Int. Zeit. Metall., 2, 93 (1912).

([2]) La possibilità di strutture poligonali in leghe eutettiche è stata dimostrata da Benedicks, Int. Zeit. Metall., 1. 186 (1911) per la perlite, e da Guertler (loc. cit.) per la lega eutettica di Sn-Cd.

un costituente primario ed un eutettico. Il microfotogramma 2 riproduce la struttura dell'eutettico quasi puro (lega a 45 %/0 di Mn).

La concentrazione del cristallo misto saturo che si separa a 1080° è di circa il 30 % di Mn. Tenendo conto della durata dell'effetto termico a 1080°. che nelle leghe fra 35 e 45 % Mn si lascia apprezzare con sufficiente sicurezza, si può attribuire ad essa concentrazione il valore di circa 30 % di Mn.

Fra 10.5 e 46 di Mn la curva di fusione presenta quindi un massimo ben netto a 21,8 % di Mn e a 1225°. A questa composizione corrisponde esattamente un composto di formola Au Mn. di cui perciò possiamo ammettere l'esistenza.

Dal 46 % di Mn in su, l'aggiunta di Mn torna ad innalzare il punto di fusione sino a quello del manganese. L'ascesa però non è regolare; fra 50 e 57,5 % di Mn la curva è interrotta da un tratto orizzontale dovuto a miscibilità liquida parziale. I miscugli di questo campo sono perciò scissi allo stato liquido in due strati.

Il microfotogramma 3 riproduce la struttura della lega al 52,5 % di Mn solidificata bruscamente immergendola ancora liquida nell'acqua. Si vede che essa è costituita da una emulsione di due liquidi, in alcuni punti molto fine, in altri invece grossolana. Ma i due strati compaiono nettamente anche nelle leghe lasciate raffreddare con la velocità solita in queste esperienze. Il microfotogramma 4 riproduce la struttura della lega al 50 % di Mn al limite fra i due strati. E' curioso che la struttura eutettica sia netta nello strato da cui si è separato un costituente primario, e poco nello strato che ha quasi la composizione dell'eutettico. Questo, del resto, si può dire che solo eccezionalmente si è presentato ben formato.

A partire dal 75 % di Mn in su, come si è detto, per poter determinare la curva di raffreddamento si è dovuto proteggere la guaina della pinza con un avvolgimento di filo di amianto e con pasta di magnesia.

Non era possibile con le curve di raffreddamento determinate a questo modo ricavare indicazioni precise circa la concentrazione del cristallo misto ricco di manganese. Per stabilirla perciò si è fatto ricorso a prolungate ricotture. Si è così trovato che le leghe al 90 e all'80 % di Mn assumono, dopo una ricottura di un paio di ore a 1000°-1050°, una struttura omogenea a grossi cristalli poligonali.

La lega al 70 %, lasciata raffreddare nella maniera solita, risulta di un costituente primario e di un eutettico; dopo ricottura come

le precedenti restano solo piccole quantità di eutettico. Essa quindi è vicina al limite di miscibilità solida; la lega al 75 % infatti trattata allo stesso modo è risultata omogenea e perciò la concentrazione della soluzione satura di Au è fissata nel diagramma a 25 % di Au.

Le leghe da 30 a 90 % di Mn subiscono durante il raffreddamento una trasformazione a temperatura oscillante fra 700° e 550°. Questa trasformazione è accompagnata da forti sopraraffreddamenti e deboli effetti termici, in modo che non è possibile ricavare da questi alcunchè di preciso sulla natura del fenomeno che qui si verifica.

La trasformazione è accompagnata da un rilevante aumento di volume: la provetta e la guaina della pinza regolarmente andavano in frantumi nell'attraversare la temperatura critica, e le leghe si fessuravano in tutta la loro massa. Una lega al 62,5 % di Mn si è addirittura ridotta in pezzi.

A causa di questa trasformazione, le osservazioni microscopiche sopra riferite sono state eseguite su leghe ricotte verso 950-1000° e temprate poi nell'acqua a 0° a partire da detta temperatura. Le leghe così temprate hanno mostrato una struttura perfettamente d'accordo col diagramma.

Nell'intento di chiarire la natura della reazione che si compie a 550-650° abbiamo sottoposto a prolungata ricottura (20 ore) a 500° le leghe tra 45 e 70 % Mn. La ricottura a questa temperatura produce un affinamento della grana del metallo: i cristalli grossi delle leghe temprate a partire da 900° sembra che cambino struttura trasformandosi in aggregati di minuti cristallini. L'insieme delle osservazioni non ci ha permesso però nessuna conclusione sulla natura della reazione.

Le leghe fra 14 e 30 % di Mn sono costituite di una fase che può variare di composizione in maniera continua entro questi limiti e che è nettamente separata dai solidi finitimi a mezzo di due intervalli eutettici. La curva di fusione con un massimo a 21.8 % di Mn e la struttura omogenea ci hanno indotto ad ammettere in essa l'esistenza di un individuo chimico a sè, di formula Au Mn.

Kurnakow ha però mostrato negli ultimi tempi [1] che una fase

[1] Zeit. Anorg. Ch., *64*, 181 (1909): id. id. *83*, 200 (1913): id. id., *88*, 109 (1914).

di composizione variabile in cui sia contenuto un composto definito deve possedere, ad una composizione invariabile, un punto singolare, una discontinuità sulle curve che ne rappresentano le proprietà. Se le discontinuità mancano, il massimo della curva di fusione deve essere interpetrato come un massimo irrazionale che è caratteristico di parecchie soluzioni solide, e alla fase solida deve essere attribuita la natura di composto a composizione variabile, di composto cioè che non segue la legge delle proporzioni costanti.

Come è noto, è stato lo studio delle proprietà fisiche — conducibilità elettrica e suo coefficiente di temperatura, durezza, pressione di scorrimento — che ha portato il Kurnakow ad ammettere nelle leghe di Pb-Tl e Bi-Tl l'esistenza di massimi irrazionali e a negare la natura di composti definiti ai solidi che si separano in corrispondenza di essi.

Ho voluto perciò stabilire quale posizione veniva ad assumere la lega a 21,8 % Mn nel diagramma di durezza per caratterizzare così meglio la natura del solido che la costituisce.

A questo scopo sono state eseguite delle misure di durezza con le leghe da 0 a 35 % di Mn, servendosi dell'apparecchio descritto recentemente da D. Meneghini [1]. L'impronta è stata eseguita sul metallo perfettamente levigato e incluso in lacca; il diametro dell'impronta è stato letto al microscopio. Nella tabella che segue sono riportati i risultati delle misure.

Tabella II.

N.	Mn %	Diametro impronta in mm. (d)	Durezza $\frac{P}{d}$	Peso (P)
1	0	0,755	19,0	Kg. 14,400
2	4 8	0 665	21,7	»
3	9,0	0,472	30,5	»
4	10,0	0,435	33,0	»
5	11,0	0,380	38,0	»
6	12,0	0,350	41,2	»
7	14,0	0,410	43,0	Kg. 18,010
8	15,0	0,383	47,0	»
9	18,0	0,360	40,0	Kg. 14,400
10	20,0	0,480	30,0	»
11	21,8	0,495	29,0	»
12	25,0	0,398	36,2	»
13	30,0	0,378	38,0	»
14	35,0	0,390	37,0	»

[1] Ann. Chim. Appl., *3*, 96 (1915).

Per le ragioni indicate da Meneghini (loc. cit.) i valori di durezza sono dati direttamente come rapporto $\frac{P}{d}$, dove P è il peso in Kgr., e d il diametro in millimetri.

P è in tutti i casi Kgr. 14,400 tranne che nelle leghe a 14 e 15 % Mn, per le quali si è adoperato P = 18,010: i due valori per queste due leghe non sarebbero perciò perfettamente comparabili agli altri. Siccome però si tratta di differenze che non possono alterare l'andamento della curva — che è l'unica cosa che a noi qui interessa — essi sono stati introdotti senz'altro nel diagramma assieme agli altri.

I valori $\frac{P}{d}$ sono riportati in fig. 1 sotto il diagramma di fusione.

Come si vede, la curva che ne risulta è perfettamente d'accordo con il diagramma di stato [1].

Per aggiunta di Mn la durezza dell'oro cresce con andamento regolare, ma non lineare, fino a circa il 10 % di Mn, che è il limite di miscibilità allo stato solido; da 10 a 14 % cresce ancora, ma questa volta con andamento lineare, d'accordo con la natura eterogenea delle leghe di quest'intervallo; da 14 a 35 % dapprima aumenta fino ad un massimo e poi si abbassa ad uu minimo, alla concentrazione di 21,8 % Mn, e infine torna a crescere e si arresta nella variazione non lineare al limite superiore di saturazione in Mn.

La concentrazione del minimo sulla curva di durezza corrisponde adunque esattamente a quello del massimo sulla curva di fusione. Il solido di composizione variabile fra 14 e 30 % di Mn possiede perciò nel diagramma di una delle sue proprietà una discontinuità alla stessa concentrazione del massimo della curva di fusione, e quindi contiene un composto ben definito, AuMn.

Nei sistemi binari presi in considerazione dal Tammann nello schema ricordato in principio, compaiono perciò composti chimici fra: Ag e Mn (Ag_2Mn) [2], Au e Mn (AuMn), Ni e Mn (non ancora è

[1] J. W. Smirnow e N. Kurnakow, Zeit. anorg. Ch., *72*, 31 (1911); Urasow, id. id., *73*, 31 (1911); Saldau, Int. Zeit. Metall., 7, 3 (1914).
[2] Arrivaut, Zeit, anorg. Ch., 83, 193 (1913).

nota la composizione) [1]. E' perciò sempre il manganese uno dei componenti di questi sistemi con composti.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata dalle R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sulla conducibilità elettrica del tetrazolo e derivati a varie temperature.

Nota di E. OLIVERI MANDALÀ.

(Giunta l'8 febbraio 1915)

In una Nota precedente [2] ho esposto che i coefficienti di temperatura del tetrazolo e dell'ammide corrispondente, calcolati dalle misure di conducibilità elettrica, aumentano col crescere della temperatura, ed ho interpretata l'aumentata ionizzazione di queste sostanze con la formazione di forme più acide originatesi per il passaggio dell'atomo d'idrogeno da un atomo di azoto all'altro.

Questa spiegazione mi veniva giustificata dal comportamento del tetrazolo, dal quale io avevo ottenuto due eteri isomeri e per azione degli ioduri alchilici sul suo sale d'argento e per diretta eterificazione col diazoetano. Completo ora con questa Nota i risultati di quelle ricerche, disponendo di maggiore quantità di tetrazolo, ed estendendole ad un altro derivato: l'etere tetrazol-carbonico, la cui ionizzazione aumenta pure col crescere della temperatura.

(1) Secondo esperienze di Durdin. Comunicazione di Heige in Zeit. anorg. Ch., 83, 256 (1913).
(2) Gazzetta XLIV, II, pag. 175.

Tetrazolo

$t = 0^0$

v	μ_1	μ_2	μ (media)
32	4,00	4,08	4,04
64	5,61	5,60	5,61
128	7,80	7,61	7,70
256	10,44	10,45	10,44

$t = 10^0$

v	μ_1	μ_2	μ (media)
32	5,71	5,60	5,66
64	7,82	7,84	7,83
128	10,59	10,56	10,57
256	14,30	14,42	14,36

$t = 20^0$

v	μ_1	μ_2	μ
32	7,32	7,74	7,40
64	10,25	10,33	10,29
128	14,09	13,92	14,00
256	18,91	19,04	18,98

$t = 30^0$

v	μ_1	μ_2	μ
32	9,36	9,45	9,41
64	12,98	12,91	12,95
128	17,60	17,43	17,51
256	24,10	23,91	24,00

Coefficienti di temperatura

$$\frac{\mu_{t_1} - \mu_t}{t_1 - t}$$

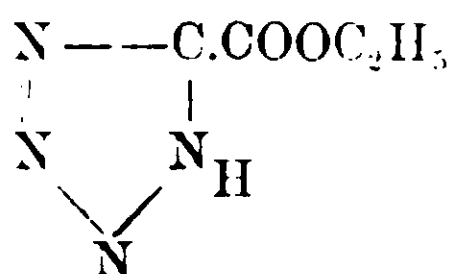
v	0^0–10^0	10^0–20^0	20^0–30^0
32	0,162	0,180	0,201
64	0,222	0,246	0,266
128	0,287	0,343	0,355
256	0,392	0,465	0,499

Costante di dissociazione

v	0°	10°	20°	30°
32	0,0000092	0,000012	0,000014	0,000018
64	0,0000089	0,000011	0,000013	0,000017
128	0,0000085	0,000010	0,000013	0,000016
256	0,0000079	0,000098	0,000013	0,000015

Etere tetrazolcarbonico

$$\begin{array}{l} N\text{——}C.COOC_2H_5 \\ \| \qquad\quad | \\ N \qquad N_H \\ \ \ \diagdown \ \diagup \\ \quad\ N \end{array}$$

t = 0°

v	μ_1	μ_2	μ (media)
32	7,50	7,34	7,42
64	10,26	10,31	10,28
128	14.11	14,10	14.10
256	19,18	19,12	19,14

t = 10°

v	μ_1	μ_2	μ
32	10,35	10,42	10,38
61	14,28	14.31	14,30
128	19,36	19,37	19,37
256	26,44	26,33	26,39

t = 20°

v	μ_1	μ_2	μ
32	13,71	13,70	13,70
64	18,96	19,01	18,98
128	25,70	25,61	25,65
256	34,72	34,67	34,70

t = 30°

v	μ_1	μ_2	μ
32	17,06	17,15	17,10
64	23,92	23,91	23,91
128	32,98	32,87	32,92
256	43,22	43,25	43,20

Coefficienti di temperatura

v	0°-10°	10°-20°	20°-30°
32	0,296	0,332	0,340
64	0,402	0,461	0,501
128	0,527	0,628	0,727
256	0,725	0,831	0,850

I valori limiti della conducibilità molecolare dell'etere sono stati calcolati, applicando la nota legge di Kohlrausch, con la formula:

$$\mu\infty_{RH} = \mu\infty_{RNa} + \left(\mu\infty_{HCl} - \mu\infty_{NaCl}\right)$$

Le differenze $\mu\infty$ (HCl — NaCl) sono state tolte dalla memoria di H. Euler [1].

t	$\mu\infty$ (sale sodico)	$\left(\mu\infty_{HCl} - \mu\infty_{NaCl}\right)$	$\mu\infty$ etere
0°	61,91	179,60	241,51
10°	82,68	217,20	299,88
20°	105,36	251,40	356,76
30°	127,90	282,14	410,04

Costante di dissociazione

v	0°	10°	20°	30°
32	0,000030	0,000038	0,000048	0,000056
64	0,000029	0,000037	0,000047	0,000056
128	0,000028	0,000037	0,000044	0,000055
256	0,000027	0,000033	0,000041	0,000048

(1) Zeit. Phys. chem., 21, 257, 1896.

Azione dell'acido azotidrico sul chinone.
Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ ed E. CALDERARO.

(Giunta l'8 Febbraio 1915).

Le seguenti esperienze si riannodano alle reazioni di condensazione e d'addizione che uno di noi [1] da parecchi anni va eseguendo con l'acido azotidrico e sostanze non sature, allo scopo di chiarirne il meccanismo. Da benzochinone e diazoimmide si è ottenuta una sostanza che all'analisi risultò formata di una molecola di chinone e di una molecola di acido azotidrico. Per il suo comportamento chimico il nuovo corpo è da considerarsi un'azide. Questo risultato ci dà uua nuova conferma che l'acido azotidrico non si unisce mai simultaneamente per due atomi di azoto:

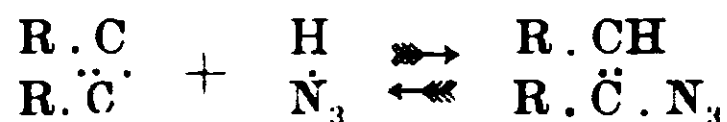
$$\begin{matrix} NH \\ \ddot{N}_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} NH- \\ \dot{N}_2- \end{matrix}$$

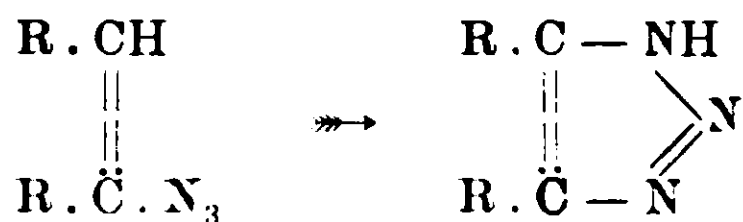
ma si lega costantemente ed unicamente con un atomo di azoto [2] e ciò in armonia coi risultati in precedenza avuti coi cheteni e con gli eteri degli acidi iso- e solfocianico, dalle quali sostanze si sono ottenute esclusivamente le corrispondenti azidi.

L'azione dell'acido azotidrico sul para-benzochinone in soluzione benzolica conduce, a secondo le condizioni di esperienza, alla for-

[1] Oliveri, Gazzetta, 1910-1914.

[2] In questo senso è da interpretarsi la formazione di anelli azotati. La reazione avverrebbe, come in altra nota è stato detto, in due fasi e sempre per un atomo di azoto: 1) addizione dell'idracido e formazione dell'azide; 2) isomorizzazione del gruppo triazo o formazione dell'anello. Quest'ultima reazione è solo possibile con sostanze a legame acetilenico o con carbonio bivalente, perchè l'equilibrio che si costituisce fra gli addendi:

$$\begin{matrix} R.C \\ R.\ddot{C}^{\cdot} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \dot{N}_3 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} R.CH \\ R.\ddot{C}.N_3 \end{matrix}$$

viene coutinuameute distrutto in favore dell'azide, la quale, appena formata, s'isomerizza:

$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ R.\ddot{C}.N_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} R.C-NH \\ \| \quad\quad \backslash \\ \| \quad\quad\quad N \\ \| \quad\quad // \\ R.\ddot{C}-N \end{matrix}$$

mazione del chinidrone e di un'azide, cui spetta probabilmente la formula seguente:

Il meccanismo col quale si è addizionato al chinone l'acido azotidrico può ugualmente bene spiegarsi o con la teoria della valenza parziale di Thiele o coi soliti processi d'addizione al legame etilenico. I nostri risultati non concordano con quelli di Escales [1]; il quale, avendo ottenuto dall'acido azotidrico e chinone una sostanza di colore violetto-scuro priva di azoto, ha conchiuso che l'acido azotidrico non si comporta come l'acido cloridrico, con cui ha pure tanta analogia; ma che reagisce in modo speciale sul chinone. Dalle nostre esperienze però risulta che la sostanza priva di azoto è il chinidrone e che la formazione di azide, non osservata da Escales forse a causa delle concentrazioni (soluzioni diluite) con cui operava, non parla che a favore dell'analogia di comportamento dei due idracidi.

Chinidrone. — La formazione del chinidrone si osserva con l'impiego di soluzioni diluite. Se ad una soluzione benzolica di chinone si aggiunge l'acido azotidrico sciolto in benzolo, il liquido assume tosto un colore giallo-aranciato fino al rosso-scuro. È allora che comincia la separazione del chinidrone in minuti cristalli grigio-verdi con riflessi metallici. La sostanza così ottenuta contiene dal due al tre per cento di azoto. Per ripetute cristallizzazioni dal benzolo si ottiene pura e fonde fra 167-170°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,1910 di sostanza diedero gr. 0,4578 di CO_2 e gr. 0,0878 di H_2O.

Calcolato per $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$: C % 66,05; H % 4,58.

Trovato: C % 65,48; H % 5,09.

Non v'ha dubbio che la sostanza sia il chinidrone. Dà, difatti, per ossidazione con anidride cromica chinone. Si scioglie nell'alcool, nell'etere, nel benzolo ecc. con colorazione giallo arancio e cristallizza inalterata da questi solventi. Si scioglie nell'ammoniaca con colorazione verde.

[1] Chem. Ztg., *29*, 31, 1905.

La determinazione del peso molecolare ci ha mostrato che il chinidrone si dissocia nell'acido acetico e quindi anche in quei solventi ove si scioglie con colorazione giallo-arancio.

Gr. 0,178 di sostanza sciolti in gr. 18,75 di acido acetico ne abbassano di 0°,33 il punto di congelamento.

Peso mol. calc. per $C_6H_4O_2.C_6H_4(OH)_2$: 218. Trovato : 112.

Per spiegare come da chinone ed acido azotidrico si sia formato il chinidrone è da scartare senz'altro l'ipotesi di un'azione ossidante del chinone sopra l'idracido, secondo le reazioni :

1 chinone + 2 ac. azotidrico = 1 idrochinone + 3 azoto

1 idrochinone + 1 chinone = 1 chinidrone

ed in totale :

2 chinone + 2 ac. azotidrico = 3 azoto + 1 chinidrone

poichè durante l'esperienza non si osserva sviluppo di azoto.

Il fatto, che per ulteriore aggiunta di acido azotidrico, il chinidrone passa in soluzione e precipita poi lentamente l'azide, ci fa piuttosto pensare che il meccanismo con cui avviene l'addizione della diazoimmide al chinone proceda nello stesso modo come per l'acido cloridrico. E difatti acido cloridrico e chinone danno dapprima chinidrone, inquinato da 2 a 3 °/$_0$ di cloro, il quale poi con eccesso di acido si decompone, ottenendosi come prodotto finale della reazione il cloroidrochinone. Le ipotesi che si sono fatte per spiegare la formazione del chinidrone nell'addizione dell'acido cloridrico sul chinone sono numerose [1]. La spiegazione più soddisfacente ci è data, a nostro avviso, da I. Schmidlin [2] secondo il quale il cloroidrochinone, che si forma per addizione diretta dell'idracido al chinone, viene da quest'ultimo ossidato in clorochinone e idrochinone. L'equilibrio che si costituisce fra chinone, clorochinone, idrochinone e cloroidrochinone, viene in seguito distrutto per la formazione del chinidrone

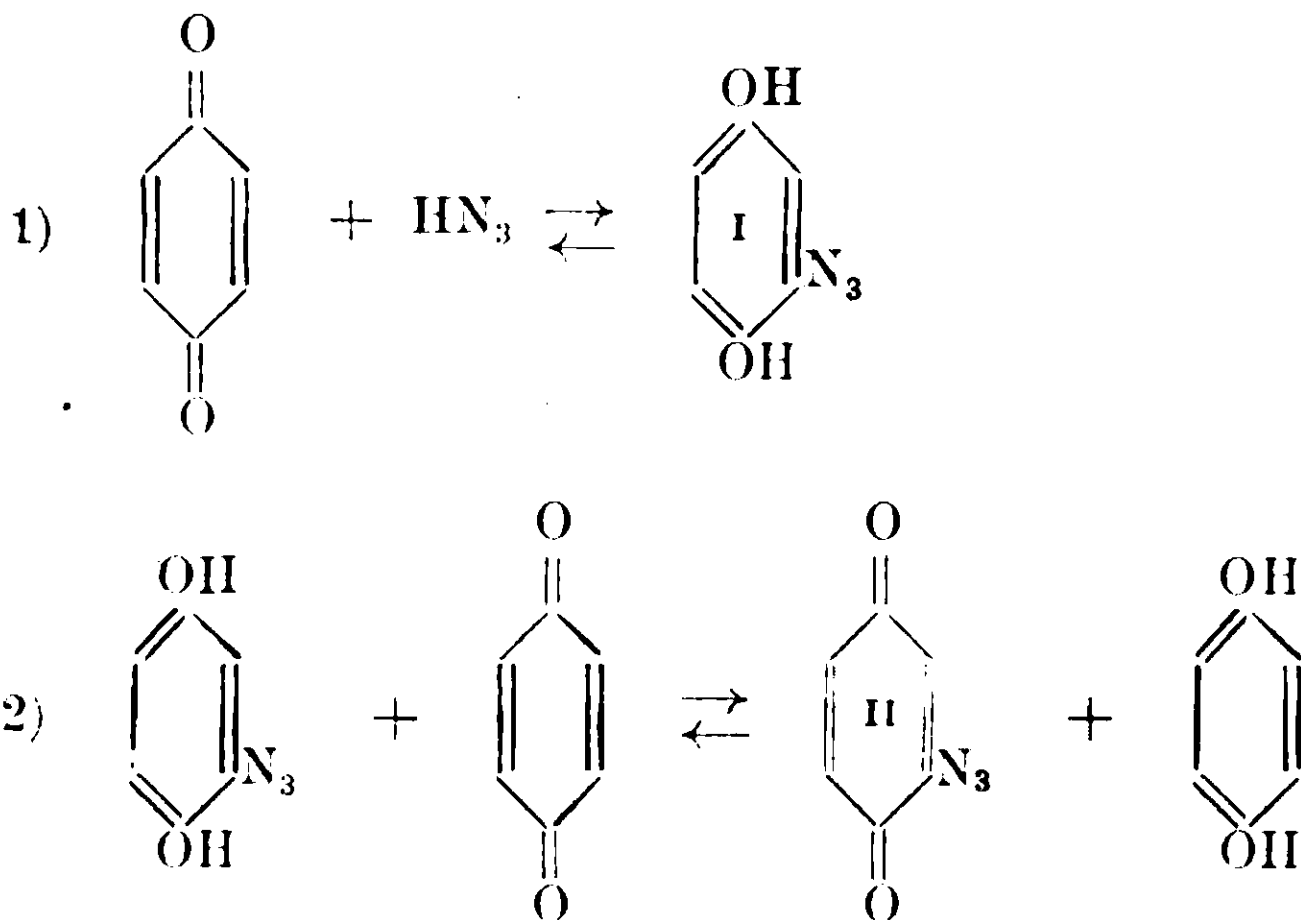
[1] Sarauw, Ann. d. Chemie, *209,* 104, 1881.
Clark, Ann. Chem. Journ., *14,* 571 ; 1892.
Levy e Schultz, Ann. d. Chemie, *210,* 138.
Thiele, Ann. d. Chemie, *306,* 87-132.
Posner, Ann. d. Chemie, *336,* 103 ; 1904.
Michael e Cobb, Journ. pract. Chem., *82,* 298 ; 1910.
Michael, Journ. pract. Chem., *68,* 509 ; 1903. Id., *79,* 423 ; 1909.
Biltris, Bl. Acad. roy. Belg., *35,* 44 ; 1898.
Valeur, Ann. d. Chemie e phys., *21,* 551 ; 1900.

[2] Berichte, *44,* 1700 ; 1911.

insolubile. Su quest'ultimo reagisce ulteriormente l'acido cloridrico formando cloroidrochinone ed idrochiuone, il quale infine riossidandosi a chinone trasforma il clorochinone in eloroidrochinone.

Se questa elegante ed ingegnosa interpretazione si estende al caso da noi considerato, le uguaglianze e gli equilibri qui sotto espressi, corrispondenti alle singole fasi delle reazioni, ci daranno l'immagine completa del meccanismo con cui chinone e diazoimmide reagiscono assieme:

1) O, O $+ HN_3 \rightleftarrows$ OH, I, N_3, OH

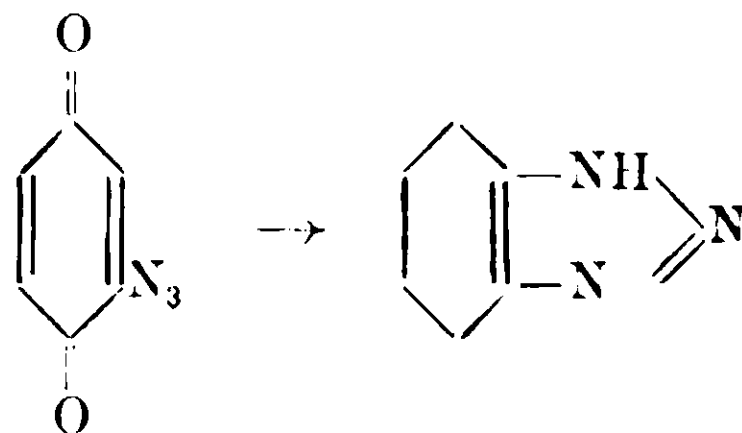
2) OH, N_3, OH $+$ O, O $\rightleftarrows$ O, II, N_3, O $+$ OH, OH

3) chinone $+$ idrochiuone $=$ chinidrone

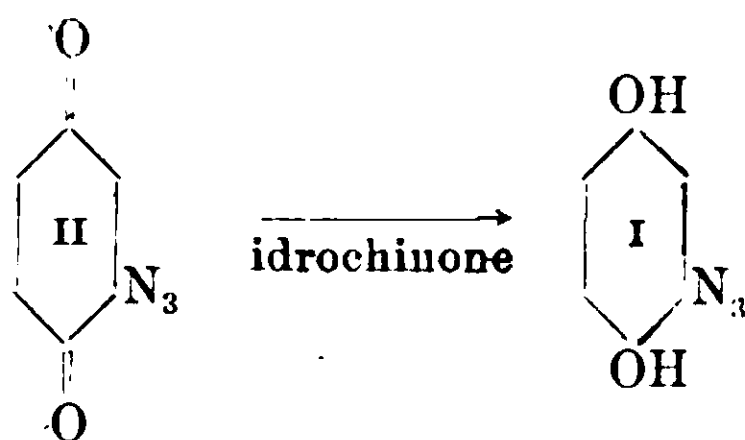
4) chinidrone $+$ HN_3 $=$ idrochiuone $+$ $OH.C_6H_3N_3.OH$

5) idrochinone $+$ $O:C_6H_3N_3:O$ $\rightleftarrows$ chinone $+$ $OH.C_6H_3N_3.OH$.

In tutte queste reazioni è presupposta l'esistenza temporanea dell'azide II, la quale viene ridotta, appena formata, dall'idrochinone nell'azide I.

Ma poichè è nota la facilità con la quale s'isomerizza il gruppo triazo-N_3, è possibile l'esistenza dell'azide II solo quando si ammetta che la velocità di trasformazione nel composto triazolico:

O, N_3, O $\rightarrow$ —NH, N, —N

sia piccolissima rispetto alla velocità con cui si compie la reazione 5ª:

*
* *

Se chinone ed acido azotidrico reagiscono assieme in presenza di un grande eccesso di quest'ultimo, precipita una sostanza che ha l'aspetto del chinidrone, contiene azoto, e la cui durata in soluzione è temporanea. E, difatti, dopo circa un quarto d'ora, si ridiscioglie con sviluppo di calore. È necessario dare qualche dettaglio sperimentale poichè e dalla concentrazione della soluzione e dalla durata dell'esperienza dipende la formazione di detto corpo. Su gr. 50 di azoturo sodico contenuto in un pallone a distillazione frazionata ed immerso in bagno maria bollente, si fa gocciolare lentamente da un imbuto a rubinetto la quantità necessaria di acido solforico diluito (1:1). L'acido azotidrico che in questo modo si sviluppa, si condensa in un buon refrigerante, il cui tubo interno contiene cloruro di calcio granulare, e si raccoglie in 50 cc. di benzolo. La soluzione benzolica contiene acido azotidrico abbastanza anidro: per maggiore cautela lo si può disseccare ancora su solfato sodico anidro. Indi si versa alla soluzione così preparata gr. 5 di chinone sciolto in pochissimo benzolo. Il liquido assume allora una colorazione rosso-bruno e precipita una sostanza in foglioline grigio-verdastri di splendore metallico. Si deve aver cura di filtrare alla pompa il precipitato subito ch'esso non aumenta più sensibilmente, altrimenti, con sviluppo di calore, si ridiscioglie, per precipitare poi l'azide. La sostanza si purifica nel miglior modo lavandola abbondantemente alla pompa con benzolo. A causa della sua facile decomponibilità non fonde nettamente. Si decompone intorno ai 100 gradi, ma si può aumentare fino a 130° il punto di decomposizione con un lentissimo riscaldamento. Le analisi, eseguite sulla sostanza disseccata completamente all'aria, hanno dato:

C % 62,93 H % 5,86 N % 16,30

I dati analitici non si accordano con nessuna formula. O la sostanza è un miscuglio di chinone e di chinidrone corrispondente al

triazoidrochinone, contenente, data l'alta percentuale in carbonio, del benzolo di cristallizzazione, o un composto molecolare formato di benzolo. acido azotidrico e chinone della seguente composizione: $C_6H_6.C_6H_4O_2.N_3H$; in cui si calcola:

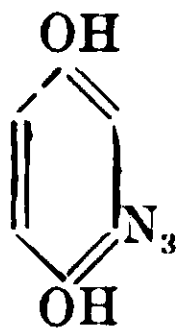
C % 62,88 H % 4,80 N % 18,34

Quest'ultima ipotesi si presenta come la più probabile quando si consideri con quale facilità la sostanza si decompone nei solventi in acido azotidrico e chinone. Ciò dimostrerebbe che l'acido azotidrico non è parte integrante della molecola. Il triazoidrochinone si decompone, come sarà detto in seguito, sviluppando principalmente azoto. Un'altra considerazione potrebbe parlare in favore di tale interpretazione. Il chinone, come risulta dai lavori di H. Meyer [1] è capace di formare con gli acidi o con alcuni cloruri metallici composti d'addizione poco stabili, contenenti alle volte benzolo di cristallizzazione, e fortemente colorati.

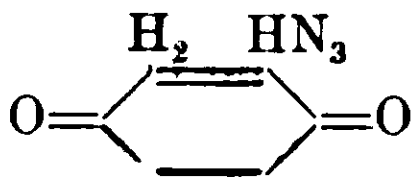
Triazoidrochinone

OH

N_3

OH

Precedentemente è stato detto che il prodotto d'addizione d'aspetto chinidronico, il quale si separa dalle soluzioni molto concentrate di acido azotidrico, col riposo si ridiscioglie nel benzolo sviluppando calore, mentre precipita l'azide, cui diamo il nome di triazoidrochinone. La sostanza è abbastanza sensibile alla luce, anche se diffusa, colorandosi in rosso; è solubile negli alcali diluiti, ove si decompone, e si presenta in foglioline bianco-perlacee. Per queste sue proprietà e per l'analogia di comportamento con l'acido cloridrico. è da escludere l'altra formula possibile la chinonica:

H_2 HN_3

O= =O

L'azide è molto esplosiva. Di essa non abbiamo potuto determinare il punto di fusione. Un tentativo con quantità minime di so-

(1) Berichte, *41*, 2569; 1908.

stanza ha provocato la rottura dell'apparecchio. È stabilissima però agli urti. La determinazione di azoto è stata eseguita impiegando piccole quantità di azide, mescolata con molto ossido di rame.

Gr. 0,0611 di sostanza svilupparono cc. 14,5 di N a 15° e 752 mm.

Calcolato per $C_6H_5O_2N_3$: N % 27,81. Trovato: 27,40.

È solubile in alcool ed etere; insolubile negli eteri di petrolio. Si scioglie nell'ammoniaca con colorazione verde che poi passa al rosso, sviluppando contemporaneamente azoto. Riscaldata con alcool acquoso sviluppa azoto ed acido azotidrico. Con gli acidi e con gli alcali già a freddo avviene questa decomposizione. Sbattuta con una soluzione benzolica di chinone dà chinidrone senza che si constati sviluppo di azoto.

Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico Nota II. di L. MASCARELLI e B. TOSCHI.

(Giunta l'8 febbraio 1915).

In questa Nota ci occupiamo del contegno crioscopico dei tre acidi: erucico, brassidinico, isoerucico quando vengono sciolti nell'acido saturo corrispondente, l'acido behenico [1].

Le nostre ricerche sono appena iniziate e noi ci proponiamo di proseguirle, tuttavia ci vediamo costretti a render noti i primi risultati a causa della partenza di uno di noi da questo Laboratorio.

Dei tre acidi uno solo (l'erucico) è crioscopicamente normale in acido behenico, gli altri due invece (brassidinico ed isoerucico) mostrano pesi molecolari più elevati. L'unica previsione che si può trarre da questi risultati è che (ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi) due possono avere configurazione simile, l'altro deve averla diversa. Se riteniamo con Bruni che il composto non saturo che fa soluzione solida col relativo composto saturo è quello di tipo *trans*, l'acido erucico dovrà appartenere al tipo *cis* e gli altri due al tipo *trans*. Queste conclusioni per quanto riguarda la configurazione dell'acido erucico e del brassidi-

[1] Vedi Nota I. Rend. R. Acc. Lincei 23. 583 (1914) e Gazz. Ch. italiana 1915.

nico (tralasciamo per ora l'isoerucico) stanno in perfetto accordo colle proprietà fisiche dei due acidi e con quanto fu già messo in evidenza da Bruni in tutti i casi di isomeria geometrica da lui studiati, (Vedi Nota precedente) cioè anche qui l'acido a legame doppio (brassidinico) che si scioglie allo stato solido nel corrispondente acido saturo (behenico) ha punto di fusione più elevato, minore solubilità ed è più stabile del rispettivo isomero (erucico) che non dà cristalli misti: ciò che è anche in accordo colla regola stabilita da Michael (1) che le forme malenoidi dei composti etilenici fondono più basso, sono più solubili e più volatili che le corrispondenti fumaroidi.

Dell'acido behenico abbiamo anzitutto determinato la costante crioscopica di abbassamento molecolare, perchè quest' acido non fu ancora impiegato in crioscopia.

Purificazione dell'acido erucico. — Quest'acido, come si ha dalla ditta Kahlbaum, contiene sempre una certa quantità di acido arachico, come fece notare Ponzio (2). Noi l'abbiamo purificato col procedimento proposto da questo autore e trovammo che le migliori condizioni si hanno sciogliendo gr. 100 di sostanza in 400 cc. di acido acetico glaciale lievemente caldo, poi lasciando in riposo alla temperatura di 14-17° per due o tre giorni; così si deposita fioccoso l'acido arachico, che si separa per filtrazione. Dopo si scaccia l'acido acetico a pressione ridotta e il residuo si ricristallizza dall' alcool ordinario, operando in corrente di anidride carbonica. Si ha in belle squame bianche, madreperlacee, fondenti a 33-34°.

Preparazione dell'acido brassidinico. — Lo si ottenne dall'acido erucico, purificato come sopra è detto, per azione dell'acido nitroso. Operammo conformemente alle indicazioni di Reimer e Will (3). Il prodotto, cristallizzato dall'alcool ed in corrente di anidride carbonica era in scaglie bianche, fondenti a 59-60°, assai poco solubili in alcool freddo.

Preparazione dell'acido isoerucico. — Seguimmo le indicazioni di Ponzio (4) che derivano dalle osservazioni di Alexandroff e Saytzeff (5) i quali pei primi ottennero quest'acido. Mediante triioduro di fosforo

(1) Journal pr. Chem. (2) 52. 345 (1895).
(2) Gazz. Ch. it. 1904, II, 53.
(3) Ber. d. deut. Ch. Ges. 19, 3321 (1886).
(4) Gazz. ch. it. 1904. II. 52.
(5) Journ. f. prakt. Ch. (2) 49. 58 (1894).

l'acido erucico puro (v. sopra) fu trasformato in acido iodiobehenico, poi questo fu bollito con soluzione alcoolica di idrato potassico per eliminare nuovamente l'acido iodidrico fattogli assorbire. Dopo rinnovate cristallizzazioni dall'alcool, operando in corrente di anidride carbonica, era costituito da una polvere cristallina fondente a 52-53°

Preparazione dell'acido behenico. — Abbiamo trovato molto più comodo il fare la riduzione catalitica dell'acido erucico, che non seguire il procedimento di Urwanzoff [1] per cui si ha detto acido riducendo con zinco e acido cloridrico l'acido monoiodio-behenico avuto dall'erucico. Noi abbiamo potuto prepararcene in grande quantità, allo stato puro e in poche ore operando in modo simile a quello proposto in altri casi da Skita [2] cioè dibattendo con platino colloidale e sotto due atmosfere di pressione di idrogeno la soluzione alcoolica di acido erucico. Il prodotto della riduzione è un liquido poltiglioso, bruniccio per platino frammisto; fu versato in acqua, così precipitò in bianco l'acido behenico, che raccolto e lavato con acqua, fu cristallizzato da alcool. Belle squame lucenti, praticamente insolubili in alcool a freddo, molto a caldo, p. f. 82-83°. Per eliminare le ultime particelle di platino venne distillato nel vuoto: punto eb. 262-265° a 15-16 mm. Le tracce di acido erucico non ridotto si eliminano con facilità, perchè quest'acido è solubile anche a freddo in alcool. L'acido behenico cristallizza anche dall'etere in cui è poco solubile a freddo.

Determinazione della costante crioscopica dell'acido behenico. — L'acido usato era in bei cristalli lamellari, bianchi (da alcool) fondenti in tubetto a 82-83°: il punto di solidificazione, determinato col solito apparecchio di Beckmann per crioscopia, risultò 79°,2.

I corpi presumibilmente normali adoprati come sostanze sciolte furono: naftalina, dibenzile, acido benzoico, p-dibromobenzolo, acido oleico, acido elaidinico: i quali tutti vennero prima sottoposti a processi di purificazione. Tutte le determinazioni vennero fatte in corrente di idrogeno secco.

Ecco i risultati dell'esperienza :

[1] Journ. f. prakt. Ch. (2) 39, 337 (1889).
[2] Ber. d. d. Ch. Ges. 45, 3591 (1912).

Numero d'ordine —	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Abbassamento termometrico (Δ)	Costante (k) —
	Corpo sciolto: *naftalina* = $C_{10}H_8$ = 128.		
1	1,208	0,425	45,03
2	2,418	0,800	42,35
3	3 675	1,200	41.80
		media	43,06
	Corpo sciolto: *dibenzile* = $C_{14}H_{14}$ = 182,1.		
4	1,098	0,275	45,58
5	2,501	0,62	45,13
6	4,112	0,97	42,95
7	5.310	1,24	42,53
		media	44,05
	Corpo sciolto: *acido benzoico* = $C_7H_6O_2$ = 122.		
8	0,971	0.345	43,34
9	1,857	0,66	43.36
10	3,050	1.045	41,80
		media	42,83
	Corpo sciolto: *p-dibromobenzolo* = $C_6H_4Br_2$ = 235,8.		
11	1.463	0,29	46.76
12	3,497	0,67	45.19
13	6,794	1,27	44,09
14	8.748	1,565	42,10
		media	44,53
	Corpo sciolto: *acido oleico* = $C_{18}H_{34}O_2$ = 282,3.		
15	1,229	0.20	45 94
16	2,800	0,445	44.86
17	4.347	0,685	44,49
18	1,585	0,26	46,30
19	3.825	0,63	46,50
		media	45,62
	Corpo sciolto: *acido elaidinico* = $C_{18}H_{34}O_2$ = 282,3.		
20	0,945	0,16	47,81
21	2,097	0,36	48,48
22	1,378	0,23	47,12
23	2.762	0,435	44,47
24	4,132	0,655	44,74
		media	46,52

Notammo che l'acido behenico fonde in un liquido incoloro e trasparente; buone letture crioscopiche si hanno agitando il liquido fuso fino a circa un grado sopra il suo punto di solidificazione, poi lasciando in riposo finchè si abbia un sopraraffreddamento di qualche decimo di grado; così cominciano a formarsi cristalli contro le pareti della provetta crioscopica, agitando ora lentamente il termometro sale di qualche decimo di grado e si arresta poi nettamente al punto di solidificazione.

La media pel valore di k risulta dal seguente quadro riassuntivo:

1) naftalina	media del valore di k		=	43,0
2) dibenzile	»	»		44,0
3) acido benzoico	»	»		42,8
4) p-dibromobenzolo	»	»		44,5
5) acido oleico	»	»		45,6
6) » elaidinico	»	»		46,5
	media generale k		=	44,4

Secondo la regola empirica di Raoult (¹) dovremmo avere per k il valore:

$$k = 340 \times 0{,}62 = 210{,}8$$

Per l'acido behenico, come in molti altri casi, esso non concorda con quello trovato sperimentalmente.

Mediante la nota formula di van't Hoff noi possiamo calcolare il calore di fusione dell'acido behenico, che sarà per un chilogramma di sostanza:

$$W = 0{,}02 \frac{(352{,}2)^2}{44{,}4} = 55{,}87 \text{ calorie;}$$

e per una grammimolecola:

$$W = \frac{55{,}87 \times 340}{1000} = 19{,}0$$

Misure crioscopiche.

Stabilito per tal modo il valore della costante di depressione molecolare dell'acido behenico, noi vi abbiamo studiato il contegno crioscopico degli acidi erucico, brassidinico ed isoerucico.

Ecco i valori avuti per il peso molecolare dell'acido erucico sciolto in behenico:

Acido erucico ($C_{22}H_{42}O_2$ = 338) sciolto in behenico.

(¹) Compt. rend., *95*, 1030 (1882).

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (k = 44.4)
—			—
25	0,885	0.14	280,8
26	2,023	0,28	320,8
27	3,957	0,55	319,4
28	0,733	0,12	271,2
29	1.845	0,255	321,2
30	3,271	0,42	345,7

Il contegno crioscopico dell'acido erucico si deve ritenere normale, i valori ottenuti pel suo peso molecolare sono di poco inferiori al valore teorico: non si può quindi parlare di solubilità allo stato solido tra acido erucico e l'acido saturo ad esso corrispondente; per conseguenza, secondo quanto è stato esposto nella Nota precedente, risulta assai probabile la costituzione *cis* per l'acido erucico.

Per l'acido brassidinico invece si ottennero i seguenti valori:

Acido brassidinico ($C_{22}H_{42}O_2$ = 338) sciolto in behenico.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (k = 44.4)
—			—
31	1,253	0,155	358,8
32	2,727	0,33	366,9
33	4,112	0,19	372,6
34	1,982	0,255	345,2
35	3,954	0,485	362,0
36	6,228	0,72	384,1

Le anomalie, sebbene non molto forti, sono tutte nel senso di avere un peso molecolare più elevato del teorico, ciò che fa ammettere che abbia luogo una certa solubilità allo stato solido tra l'acido brassinidico ed il behenico. Per ciò la configurazione *trans* si rende probabile per l'acido brassidinico.

Per ultimo l'acido isoerucico ci diede i seguenti risultati:

Acido isoerucico ($C_{22}H_{42}O_2$ = 338) sciolto in behenico.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (k = 44,4)
37	1,211	0,145	370,8
38	2,389	0,29	365,7
39	3,517	0,40	390,4
40	1,826	0,205	395 5
41	3,601	0,41	390,0
42	5,617	0,64	389,6

Anche l'acido isoerucico dà valori più elevati pel peso molecolare, ciò che è indizio di formazione di soluzione solida e che parla in favore delia configurazione *trans* anche per questo acido.

Osserviamo per ultimo che i valori del peso molecolare dell'acido erucico in behenico sono di poco inferiori al teorico, mentre quelli del brassidinico e dell'isoerucico sono di poco superiori: quest'ultimo fatto dipende dall'altro che entrambi gli acidi brassidinico ed isoerucico fondono più basso del solvente, acido behenico, cosa già osservata in parecchi casi simili precedenti.

In queste ricerche ci siamo giovati spesso dell'opera del laureando Sig. Luigi Passuti: di ciò lo ringraziamo sentitamente.

Bologna. — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Peso molecolare dell'acqua allo stato di vapore saturo da —20 a +270°.

Dissociazione ionica spontanea del vapore acqueo

Nota I di GIUSEPPE ODDO.

Le conoscenze odierne sul peso molecolare dell'acqua sotto i tre stati solido, liquido e gassoso ed in soluzione non possono dirsi definitive. Lo vedremo dal nuovo contributo di fatti che mi accingo ad arrecare intorno a tale questione, connessa ai più importanti problemi della chimica e di tutte le scienze affini.

Tratterò in questa prima Nota del comportamento del vapore saturo.

Dal punto di vista molecolare troppo fugacemente finora si è fermata l'attenzione di sperimentatori e trattatisti su questo stato

della materia; e non soltanto per l'acqua, ma per qualunque altra sostanza della quale si siano studiate le proprietà termiche dei vapori.

Dall'esempio che prenderò in esame spero risulterà quale importanza inattesa esso presenti. Con questa pubblicazione e quella che segue apro quindi la serie dei lavori sperimentali o di disamina che mi propongo di eseguire sullo stato molecolare dei vapori saturi per se, ed in relazione con la costituzione atomica-molecolare delle sostanze che li forniscono. Sarà bene perciò premettere pochi cenni storici e critici della questione.

Pochissimi campi hanno dato argomento a più numerosi lavori sperimentali e speculativi quanto lo studio della materia allo stato di vapore saturo (1). Parecchi se ne trovano perfino nella letteratura della seconda metà nel secolo XVIII.

Per molto tempo tutte le mire furono dirette a ricercare se esiste relazione tra la tensione p del vapore saturo di un liquido dato e la temperatura t. A questo scopo vari metodi sperimentali furono immaginati, oggi distinti nei tre gruppi statico, dinamico ed isotermico; e non pochi apparecchi ingegnosi si sono immaginati e costrutti.

Emersero subito per maggiore esattezza le determinazioni eseguite da Dalton, Gay-Lussac e più specialmente da Regnault, Magnus; più tardi quelle di Naccari e Pagliani, A. Battelli, Ramsay e Young; ed oggi di parecchi altri. Ma le difficoltà sperimentali, cui si va incontro, non sono poche. Sono dovute più di tutto alla necessità di raggiungere l'assoluta purezza dei prodotti in esame e di mettersi a riparo d'ogni traccia di aria o di qualunque altro vapore estraneo dentro l'apparecchio in funzione.

Non sono mancati quindi i contrasti; e bisogno forse di più scru-

(1) Un esteso ed accurato riassunto sia dal punto di vista sperimentale che teorico se ne trova nell'« Handbuch der Physik » di Winkelmann B. III, Wärme, 830-1160 (1906); e nel Traité de Physique », T. III di Chwolson, trad. Davaux, del quale la I e II parte sono del 1909, e la III, che si occupa più specialmente dell'argomento, del 1911. Numerose tavole ed un indice letterario quasi completo danno le « Physikalische chemische Tabellen » di Landolt — Börnstein — Roth, ed. IV, 358-405 (1912).

Essendomi avvalso di tutte queste opere, ne farò la citazione nel testo con le rispettive iniziali dei tre trattatisti: Wu., Chw., Ld. e la pagina dalla quale la notizia fu presa nei volumi indicati.

poloso controllo di molte delle esperienze di cui è ricca la letteratura potrà venire dall'ordine di fatti nuovi che risulteranno da questa memoria.

Qualcuna di queste controversie ha riguardato la natura stessa del fenomeno. Secondo alcuni p. es., esisterebbe una certa dipendenza di p dalla quantità relativa del vapore. Vi ha chi [1] avrebbe ripetutamente constatato, nel corso di parecchi lavori, che p continua a crescere anche quando è incominciata la condensazione del vapore. Altri [2] invece avrebbe trovato che *p* dipende soltanto da *t* se il liquido e l'ambiente presentano le garanzie di purezza accennate sopra e se l'evaporazione non è acconpagnata da cambiamento chimico.

Che dire poi della coordinazione dei risultati? E' stato un lavoro questo nel quale si sono impegnati i migliori nomi che vanti la fisica; ma con scarso successo. Non si è riusciti finora ad esprimere $p = f(t)$ per una via puramente razionale, basandosi cioè sui principi della termodinamica e col suffragio d' ipotesi chimiche. Quasi ogni sperimentatore è arrivato ad una formola matematica empirica diversa, valevole per alcune sostanze e non per altre; e di una medesima sostanza talvolta solo per un pezzo della curva. Queste formole però hanno permesso d'interpolare i valori di p per le temperature intermedie tra quelle alle quali è stata fatta l'osservazione; e, con maggiore azzardo, d'estrapolare talvolta quelli relativi alle temperature che escono dal campo studiato. Cosi i trattati si sono potuti arricchire di numerose tavole apparentemente complete, per quanto senza connessione tra loro.

Chwolson nella sua opera descrive qnindici apparecchi, più o meno diversi, usati per tali determinazioni; e riporta, ed in buona parte discute, 25 formole empiriche, con altrettante modificazioni. Tra queste si è mostrata finora più sodisfacente l'espressione di Biot:

$$\log p = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

diversamente modificata, come risulta dai lavori di Regnault, Ramsay e Young, Battelli ecc...

2. Un'altra grande serie di lavori ebbe origine poco più tardi. Comparsa nel 1811 l'ipotesi di Avogadro, dalla discussione che ne

(1) Battelli, osservazioni proprie e di altri, Memorie dell'Accademia di Torino, *40*, 70; *42*, 133; *43*, 72; *44*, 65 (1890-94).

(2) S. Yonng, Iournal de Chimie Physique, *4*, 425-75 (1906).

seguì si fu indotti a pigliare in esame il volume s che corrisponde all'unità di peso di un vapore saturo, che fu detto volume specifico [1] e con esso la sua densità d.

Le difficoltà sperimentali furono presto superate. Un primo apparecchio adatto allo scopo descrisse Cagniard de la Tour nel 1822 [2]. Molti altri ingegnosi se ne immaginarono dopo, tra i quali parecchi fondati sul metodo isotermico, accennato sopra. Chwolson, p. 785-790, ne riporta sette, di disposizione diversa.

Inoltre Clausius arrivò a trovare la seguente formola di termodinamica, che permette di calcolare il detto volume specifico (Chw. 691-92 e 783-785):

$$s = S + \frac{\rho E}{T \frac{dp}{dt}} \qquad \text{(I)}$$

nella quale S è il volume specifico del liquido, che essendo troppo piccolo rispetto a s si può trascurare, E è l'equivalente meccanico del calore, ρ il calore latente d'evaporazione, p la tensione del vapore saturo.

Ma anche da tutta questa somma di lavoro sperimentale e teorico altro non si è ricavato che una nuova messe di dati numerici, più raramente forniti dai trattati.

Mai finora è emerso un fatto di un certo interesse speciale o generale.

3. Per alcune sostanze con queste due serie di determinazioni si conobbero peso, pressione, temperatura e volume del vapore saturo, cioè i quattro dati sperimentali che occorrono per calcolarne il peso molecolare in quelle condizioni. Per la massima parte delle altre rimaneva, come rimane ancora per lo stesso scopo, da determinare il volume corrispondente ad un dato peso.

Ma, dopo qualche non sodisfacente tentativo, la ricerca in questo indirizzo, invece di raffinarsi, si è arrestata. Sperimentatori e trattatisti si son limitati a riportare le densità rispetto all'aria, e più raramente qualcuno rispetto all'idrogeno, senza pigliarsi nemmeno la cura di darne i prodotti rispettivamente per 28,9 ovvero 2 per

(1) Chwolson, 783, lo esprime in mc. per kg. 1 di vapore saturo; Winkelmann invece in cmc. per gr. 1.

(2) Ann. d. Chimie et Phys. II, XXI, 127 (1822) e XXII, 410 (1823).

rendere subito visibile l'andamento della grandezza molecolare media al variare della temperatura.

La causa principale di tutto questo prudente riserbo sembra sia da ritrovarsi nel fatto che le leggi di Boyle e Gay-Lussac non vengono ubbidite dalla materia allo stato di vapore saturo (Chw. 783-784).

Se così è, doveva ritenersi invece sempre rispettata la legge di Avogadro, la quale, sorta sulla guida di quelle altre due, non ne divide per nulla le sorti.

Nella forma nella quale egli l'enunciò dice « Volumi uguali di gas o vapori presi alla medesima temperatura e pressione debbono contenere un egual numero di particelle libere ».

Pertanto si deve poter paragonare sempre, a parità di queste due condizioni, il peso d'un volume di un dato gas o vapore con quello d'un volume uguale d'idrogeno e ricavarne il relativo valore medio della grandezza delle particelle contenute nel primo, siano esse molecole, o complessi o frazioni di molecole.

Le divergenze dalle leggi di Boyle e Gay-Lussac, anzichè arrestare, avrebbero dovuto dar impulso a tali ricerche; poichè per questa via se ne sarebbe trovata la causa, come ne vedremo un esempio in questa memoria.

Dice Chwolson, 745 « La nozione di vapore saturo è ben definita; e non è lo stesso della nozione di vapore non saturo ». Invece è stato proprio ai vapori non saturi, detti anche soprariscaldati, che si è voluto riservare finora l'applicazione della legge di Avogadro!

---

4. Nelle « Tavole di Landolt, citate sopra, a p. 369 se ne trova una, riprodotta dal trattato di E. Zeuner » Technische Thermodynamik [1], nella quale sono indicati il volume di vapore saturo V, espresso in metri cubi, e la corrispondente pressione di saturazione p. in mm. di Hg. forniti da kg. 1 di acqua a temperature che variano, di 5 in 5 gradi, da -20 sino a 200° Celsio. Alcuni di quei calcoli son dovuti a Zeuner, le esperienze a Regnault [2].

[1] Vol. 2°, tav. I e I bis (1890).

[2] Per il vapore acqueo nella letteratura si riscontrano numerose de-

Avendo avuto occasione di fare uso di quella tavola per altri scopi, mi sono accorto che si avevano appunto tutti e quattro i valori necessari per calcolare il peso molecolare alle varie temperature; e mi sono accinto subito a farlo, ragionando come si usa pei vapori soprariscaldati.

terminazioni. Riguardo alle tenzioni sono ritenute più esatte le seguenti serie (Wn. 915 e 922; Ld. 358-367):

1. Regnault (1847) tra le temperature	— 20	e + 230°	
2. Magnus (1874) » »	— 5	+ 115	
3. Caillettet e Colardeau (1891-92)	+ 100	+ 365	(Temp. cr.)
4. Battelli (1891-92)	— 10	+ 364,5	» »
5. Ramsay e Young (1892)	+ 120	+ 270	
6. Thiesen e Scheel (1900-1901)	— 12	+ 25	
7. Knoblauch, Linde e Klebe (1905)	+ 100	+ 180	
8. Schoel e House (1909-1910)	— 16	+ 101	

9. Rammenterò inoltre che nel 1909 Scheel e House diedero, di grado in grado, la tensione del vapore acqueo saturo su ghiaccio di -65 a 0°.

Tavole di confronto diquesti risultati con relativi commenti se ne trovano nei trattatisti citati sopra (Wn. 994., Ld. 364).

Per dare qualche esempio dei buono accordo raggiunto dai vari sperimentatori, pure avendo usato metodi o apparecchi diversi, mi limiterò a riportare che, a 0°, su acqna, Regnault trovò la tensione di mm. 4,53 e 4,62; Fischer 4,63; Dieterici 4,62; Scheel e Heuso 4.579. Concordanza si riscontra pure nolle altre temperature che con maggiore facilità si possono mantenere costanti durante l'esperienza, come apparo dal confronto dei risultati ottenuti da Regnault e Magnus, in tempi oramai lontani, e recentemente nel 1909-1910 da Scheel e Heuse per il tratto -20 a 100°, che presenta più speciale interesse nei riguardi di questo mio lavoro:

Temperatura	Regnault	Maguus	Scheel e Heuse
— 20	0,91	0.916	—
— 10	2,08	2,10	2,144
+ 0	4,60	4,53	4,579
10	9,16	9,13	9,21
20	17.39	17,40	17,539
30	31,55	31.60	31.834
40	54.91	54,97	53,34
50	91.98	91,96	92,54
60	148,79	148,58	149,46
70	233,09	232.61	233,79
80	354,64	358.93	355,47
90	525,45	524.76	526,00
100	760,00	760.00	760.00

I valori di Regnault, adottati, come ho detto, da Zenner per la sua tavola, oltre a trovarsi in buono accordo con le altre determinazioni eseguite

Poichè un metro cubo d'idrogeno alla pressione p in mm. di Hg, corrispondente alla tensione del vapore acqueo saturo, ed alla medesima temperatura centigrada pesa:

$$\text{Kg. } 0{,}09 \frac{p}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}, \qquad \text{(II)}$$

moltiplicando questo valore per V, cioè per il numero dei me. occupati da kg. 1 di vapore acqueo saturo, si trova il peso di un egual volume d'idrogeno, preso nelle medesime condizioni di temperatura pressione. Il rapporto di questi due pesi moltiplicato per il peso molecolare dell'idrogeno 2,016 darà nei singoli casi il peso melecolare del vapore acqueo saturo. Cioè:

$$M = \frac{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}{0{,}09.\ p.\ V}\ 2{,}016 \qquad \text{(III)}$$

in cui t. p e V indicano rispettivamente la temperatura, la tensione del vapore saturo ed il volume specifico dato dalla tavola di Zeuner.

Poichè inoltre, nella medesima tavola è dato il peso P, in kg., di me. 1 di vapore acqueo saturo alle varie temperature, dividendo questo pel peso di me. 1 d'idrogeno preso nelle medesime condizioni di temperatura e pressione, dato dalla (II), e moltiplicando il risultato per 2,016 risulteranno ugualmente, e con un po' più di rapidità di calcolo, i valori di M. Si avrà, cioè:

$$M = \frac{P.\ 760\ (1 + 0{,}00367\ t)}{0{,}09\ p}\ 2{,}016 \qquad \text{(IV)}$$

in cui P, p e t sono presi rispettivamente dalla detta tavola di Zeuner,

dopo cou metodi diversi, ne rappresentano spesso quasi esattamente la media.

Zeuner si avvalse pure delle esperienze di Begnault per calcolare il volume specifico V dei vapori saturi e la densità P (Wn. 997).

Altre determinazioni che si riscontrano di questi due ultimi valori, fatte a grandi intervalli di temperature, quasi tutte elevate, sono le segnenti:

1. Fairbairn e Tate (1860-61)	da 58,20	a 144°76;	N° 6
2. Wüllner e Grotrian (1880)	» 80,10	» 134°58;	» 11
2. Battelli (l. c.)	» 14,91	» 231°41;	» 6
4. Ramsay e Young (l. c.)	» 230	» 270°;	» 5
5. Bauer (1895)	» 90	» 100°;	» 8
7. Knoblanch, Linde e Klebe	» 100	» 180°;	» 9

Per dare un esempio, alla temperatura di 50°, impiegando la formola (II) si ricava:

$$M = \frac{760\ (1 + 0{,}00367.50)}{0{,}09\ .\ 91{,}98\ .\ 12{,}051}\ 2{,}016 = 18.17$$

5. Dei pesi molecolari così ottenuti alcuni sono, come vedremo, inferiori al valore 18,016 corrispondenti alla molecola semplice, altri superiori. Ciò indica dissociazione molecolare nel primo caso, associazione nel secondo. Ho voluto calcolare il grado dell'uno e dell'altro fenomeno.

— Il grado di dissociazione α risulta per cento per mezzo della nota formola:

$$\alpha = \frac{d - d_{\prime}}{d_{\prime}\ (m-1)}\ 100 \qquad (V)$$

nella quale alla densità d e $d_{\prime}$, rispettivamente teorica per H_2O e sperimentale, ho sostituito M e $M_{\prime}$, cioè i valori teorico per H_2O e sperimentale per la molecola del vapore acqueo saturo alla data temperatura.

Essendo inoltre nel caso nostro m, numero delle particelle prodotto dalla dissociazione di ciascuna molecola, uguale a 2, resta:

$$\alpha = \frac{M - M_{\prime}}{M_{\prime}}\ 100 \qquad (VI)$$

— Il grado d'associazione $\alpha_{\prime}$, pure su cento, l'ho calcolato con l'uso della formola:

$$\alpha_{1} = \frac{M_{\prime} - M}{M_{\prime}}\ \frac{100}{2} \qquad (VII)$$

che si ricava facilmente con ragionamento analogo a quello che fornisce la (VI). Infatti in un dato volume di gas siano contenute n molecole iniziali, alle quali corrisponderebbe la densità di vapore teorica d; e siano $\alpha_{\prime}$ il grado d'associazione alla temperatura voluta ed m il numero delle particelle che si associano. Delle n molecole iniziali, le $n\alpha_{\prime}$, che si sono associate, hanno dato $\frac{n\alpha_{\prime}}{m}$ delle nuove particelle più complesse libere; e son rimaste n $(1-\alpha_{\prime})$ molecole non associate. Il numero totale N delle particelle libere che si trovano in quel volume di gas nelle volute condizioni risulta dunque:

$$N = n\,(1-\alpha_{\prime}) + \frac{n\alpha_{\prime}}{m} = n - \alpha_{\prime} + n\alpha_{\prime}\,\frac{1}{m} = n\left[1 + \alpha_{\prime}\left(\frac{1}{m} - 1\right)\right]$$

Ad esso corrisponde la densità d_{1}.

Poichè, per la legge di Avogadro, le densità stanno in ragione inversa del numero delle particelle libere:

$$\frac{d}{d_{\prime}} = \frac{n\left[1 + \alpha_{\prime}\left(\frac{1}{m} - 1\right)\right]}{n} = 1 + \alpha_{\prime}\left(\frac{1}{m} - 1\right)$$

$$\alpha_{\prime} = \frac{d - d_{\prime}}{d_{\prime}\left(\frac{1}{m} - 1\right)}.$$

Nel caso nostro m = 2; ponendo poi invece di d e $d_{\prime}$ le corrispondenti M e $M_{\prime}$ note, e moltiplicando per 100 si ottiene la (VII) data sopra.

Come è evidente, si può ricavare il valore di $\alpha_{\prime}$ con la formola (VI) che da α, pigliando come molecola normale dell'acqua H_4O_2, cioè $18{,}016 \times 2$. Si ottiene così il grado di dissociazione di H_4O_2 in $2H_2O$, che sottratto da 100 dà il grado d'associazione. Per es. a 200° nel calcolo così fatto risulta %:

$$\alpha = \frac{36{,}032 - 19{,}92}{19{,}92} \times 100 = 80{,}88$$

$$\alpha_{\prime} = 100 - 80{,}88 = 19{,}12$$

come con l'uso della formola (VII).

6. Nella seguente tavola riporto nelle colonne t. p e V rispettivamente le temperature, le pressioni di saturazione ed i volumi specifici tolti dalla detta tavola di Zeuner; nella colonna M il peso molecolare del vapore acqueo alle varie temperature da -20 a 200°, da me ora calcolato; e nell'ultima colonna con le cifre precedute da segno + il grado di dissociazione α di H_2O in $\overset{-}{OH}$ e $\overset{+}{H}$; e con quelle precedute dal segno — il grado d'associazione $\alpha_{\prime}$ di 2H O in H_4O_2.

Tavola I.

Peso molecolare del vapore acqueo saturo e grado di dissociazione (α) *o di associazione* ($\alpha_{\prime}$) *rispetto ad* H_2O

t	p	V	M	α (+) o α, (—)
	mm.	mc.		
— 20	0,93	994,78	17,03	+ 5,79
» 15 [1]	1,40	666,59	17,15	» 5,05
» 10	2,09	451,42	17,38	» 3,66
» 5	3,11	307.33	17,47	» 3,12
0	4,60	210,68	17,56	» 2.60
+ 5	6,53	150,24	17,64	» 2,13
» 10	9,16	108,52	17,76	» 1,44
» 15	12,70	79,354	17,82	» 1,10
» 20	17,39	58,726	17.88	» 0,75
» 25	23.55	43,967	17,94	» 0.42
» 30	31,55	33,270	18,00	» 0,09
» 35	41,83	25,439	18.04	— 0,26
» 40	54,91	19,647	18,08	» 0,71
» 45	71,39	15,317	18,12	» 1,15
» 50	91,98	12,051	18,17	» 1,69
» 55	117,48	9,5632	18,20	» 2,02
» 60	148.79	7,6548	18,24	» 2,45
» 65	186,94	6,1727	18,27	» 2.78
» 70	233,08	5.0154	18,30	» 3,10
» 75	288 50	4.1038	18,34	» 3,53
» 80	354,62	3,3802	18,37	» 3,85
» 85	433,00	2,8016	18,41	» 4,28
» 90	525.39	2.3356	18,45	» 4.70
» 95	633,69	1,9578	18,50	» 5,23
» 100	760,00	1.6508	18,55	» 5,76
» 105	906.41	1,3989	18 60	» 6.28
» 110	1075,37	1,1914	18,65	» 6,80
» 115	1269,41	1,0195	18,71	» 7.42
» 120	1491,28	0,8763	18,76	» 7,93
» 125	1473.88	0,7566	18,82	» 8.54
» 130	2030.28	0,6559	18,87	» 9,05
» 135	2353.73	0,5709	18,91	» 9,76
» 140	2717,63	0,4987	19,01	» 10,46
» 145	3125.55	0.4373	19,08	» 11,15
» 150	3581,23	0.3849	19,15	» 11.84
» 155	4088,56	0,3398	19,22	» 12.53
» 160	4651,62	0.3011	19,29	» 13,21
» 165	5274.54	0 2675	19,37	» 13.98
» 170	5961,66	0,2385	19,44	» 14,65
» 175	6717.43	0,2132	19,52	» 15,41
» 180	7546,39	0,1911	19,60	» 16.17
» 185	8453,23	0,1718	19,68	» 16,91
» 190	9442.70	0,1548	19,76	» 17 65
» 195	10519.63	0,1399	19,84	» 18,39
» 200	11688,96	0,1267	19,92	» 19,11

[1] I valori corrispondenti alle temperature — 15 e — 5, che mancano la tavola Lan t bo e i a quella o gina a d Zeuner.

7. I risultati dei valori di M, α ed α_1, così ottenuti, conducono o a negare l'esattezza delle esperienze di Regnault e dei calcoli di Zeuner, per quanto suffragati da altri sperimentatori, come abbiamo visto avanti in nota; ovvero ad ammettere d'essere pervenuti alla scoperta d'un fatto che presenta grande interesse, come andrò esponendo.

8. Farò notare anzitutto che calcolando il peso molecolare ho potuto accorgermi subito d'un errore di trascrizione di cifra che prima sfuggiva. Si trovava nella tavola del Landolt, nei valori corrispondenti a 115°. Mentre in tutti gli altri casi con l'aumentare della temperatura di 5 in 5 gradi la grandezza di M continuava a crescere, ma di quantità che resta nel campo della seconda decimale; invece a 115° da 18,65, trovato a 110°, M saliva a 19,47 (invece di 18,70 valore presumibile), per ridiscendere a 18,76 a 130°. Confrontando le cifre di Landolt con quelle del trattato di Zeuner, trovai che l'errore consisteva nella pressione, riportata dal Landolt p = 1219,41 invece di 1269,41 dato dal testo, con che risulta regolarmente M = 18,71.

9. Il peso molecolare del vapore acqueo saturo corrisponde a quello teorico 18,016 per H_2O soltanto alla temperatura di 32°.

10. Al di sopra di 32° acquista valori sempre più elevati con l'inalzarsi della temperatura, e corrispondentemente della pressione: M = 18,17 a 50° ; = 18,55 a 100° ; = 19,15 a 150° ; = 19,92 a 200°. È da ritenere quindi che le molecole si vadano sempre più associando, $2H_2O$ in H_4O_2. Tale associazione è sempre limitata, perchè risulta %. α_1 . = 1,69 a 50° ; = 5,76 a 100°; = 11,8 a 150° ; = 19,11 a 200°.

In questa direzione i risultati ora ottenuti trovano seguito in quelli che si ricavano dai dati sperimentali forniti da Ramsay e Young sino alla temperatura da loro cimentata di 270°, riportati da Wn, (994-96). Nella seguente tavola t indica la temperatura, V il volume specifico e d_t la densità rispetto all'idrogeno = 1, forniti dai due autori. Moltiplicando le d_t per 2,016 ho ottenuto i pesi molecolari M ; e da questi con l'uso della formola [VII] ho calcolato il grado d'associazione.

TAVOLA II.

t	V	d_1	M	α_1
230	73,06	10,22	20,44	23,72
240	61,28	10,40	20,80	26,77
250	51,43	10,63	21,26	30,42
260	42,19	10,94	21,88	35,32
270	36,15	11,36	22,72	41,41

La quasi regolare continuità tra le due serie riesce evidente dalle curve del seguente diagramma, nel quale nell'asse delle x ho segnato le temperature, ed in quello delle y il grado d'associazione α_1. Il tratto 140-200 rappresenta l'andamento secondo i dati Regnault-Zeuner; e l'altro 230-270 secondo quelli Ramsay e Young.

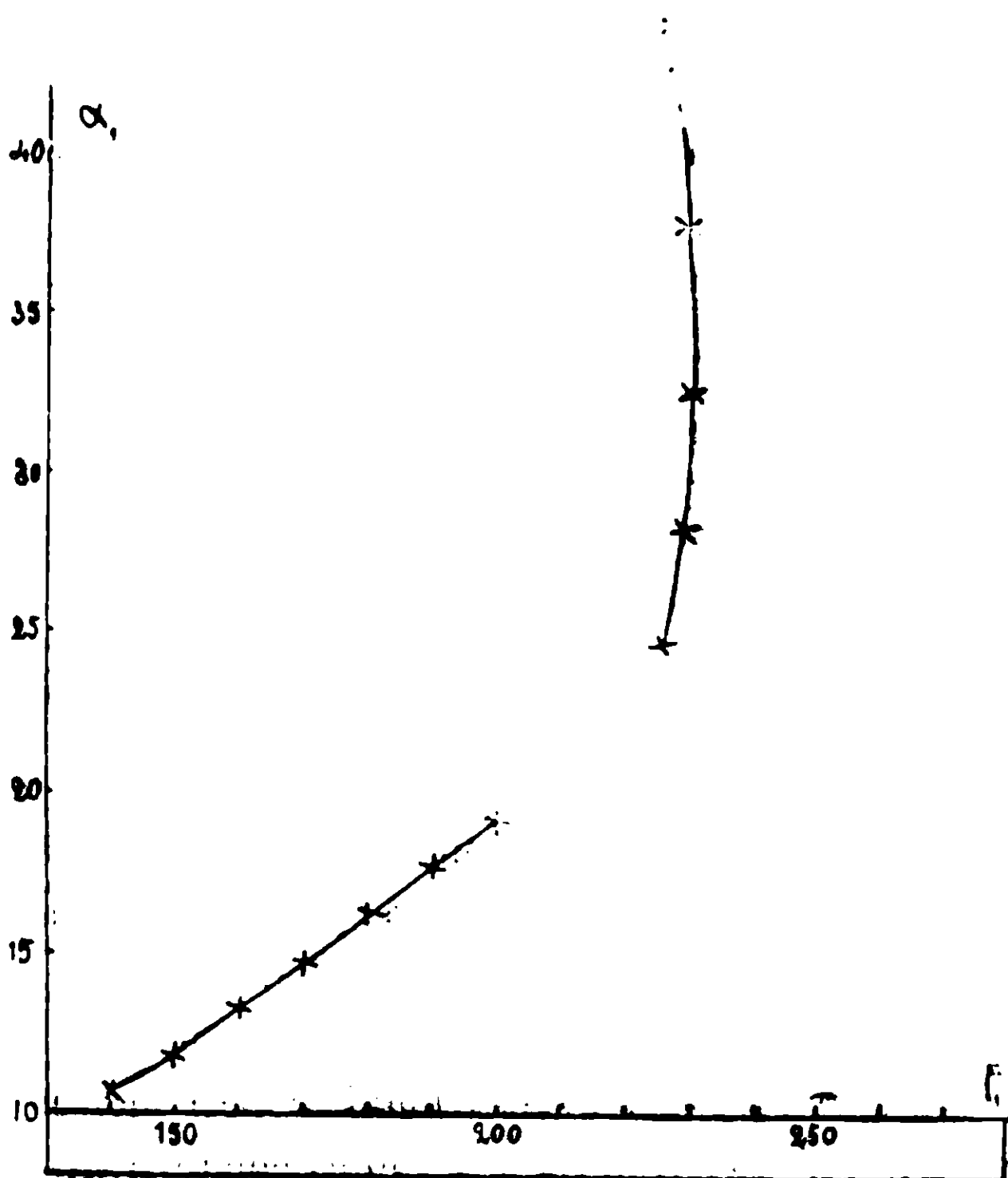



Diagramma I

Nella letteratura si riscontrano ancora due determinazioni di Battelli per le temperature di 202°,21 e 231°,41. Egli si limitò a dare la densità d_1 rispetto all'aria = 1. Moltiplicando queste per 28,9 si rica-

vano per tali due temperature valori di M poco più bassi di quelli corrispondenti più sopra.

Malgrado la grande diminuzione di volume subita dalla massa del vapore ai 270°, raggiunti da R. e Y., resta ancora alquanto limitato il grado di associazione, essendo $\alpha_{,} = 41{,}41$. Si può affermare pertanto che le molecole dimere H_4O_2 hanno poca tendenza a formarsi allo stato di vapore.

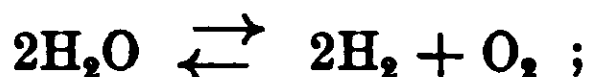
L'associazione molecolare nei vapori saturi è stata ammessa quasi da tutti finora, ma senza sicuro discernimento. Non sapendo distinguere certi speciali casi d'isomerizzazione presentati in questo stato da alcuni corpi, che piglierò in esame in altro lavoro, i quali rendono complesse le curve, si ammise che tale fenomeno avvenisse sia ad alta che a bassa temperatura; secondo alcuni anzi, di più alle temperature più basse [1]. Quest'ultima ipotesi è errata, come subito vedremo.

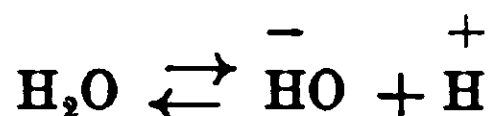
11. Il fatto veramente nuovo ed interessante di questo lavoro, a cui ho accennato sopra, è risultato dal calcolo del peso molecolare del vapore acqueo per le temperature inferiori a 32°.

Con continua diminuzione, che anche in questo senso è graduale, si scende a grandezze sempre più piccole di 18,016. Difatti

M = 17,76 a 10°; = 17,75 a 0°; = 17,38 a-10°; = 17,03 a-20°.

Questo comportamento non si può spiegare se non ammettendo che avvenga dissociazione della molecola semplice H_2O, per cui viene ad aumentare il numero delle particelle libere, e quindi a diminuire la densità. Inoltre, poichè il fenomeno si presenta reversibile a bassa temperatura, è da escludere che avvenga nel senso molecolare:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2 \;;$$

e bisogna ammettere invece che sia di natura ionica:

$$H_2O \rightleftarrows \overset{-}{HO} + \overset{+}{H}$$

Siamo così pervenuti alla scoperta della dissociazione ionica spontanea del vapore acqueo, che risulta tanto maggiore quanto più bassa è la temperatura. Difatti °/₀:

α = 1,44 a 10°; = 2,60 a 0°; = 3,66 a-10°: = 5,79 a-20°.

12. Anche i sali, gli acidi, le basi etc. vengono ionizzati, com'è noto, in alcuni solventi. Ma sul modo di agire del solvente e l'esten-

[1] Memorie dell'Accademia di Torino, *40,* 28 (1890).

zione del fenomeno non si è raggiunta ancora l'accordo tra i vari sperimentatori.

Ci domandiamo quindi: Perchè la molecola del vapore acqueo si scinde per sè in ioni alle temperature inferiori a 32°, come risulta dalla tavola precedente?

La risposta la troviamo subito nel caso nostro, molto più semplicemente che per le soluzioni, nel fatto che con l'abbassarsi della temperatura diminuisce molto la pressione, sino ad arrivare a soli mm. 0,95 di Hg a-20°. Quindi la causa determinante del fenomeno non può essere data che dalla rarefazione. Possiamo dire che lo è pure in genere per le soluzioni; poichè, molto o poco che essa risulti col variare del solvente e dell'elettrolita, la massima ionizzazione si ha sempre nelle soluzioni più diluite.

La ionizzazione spontanea del vapor acqueo viene quindi ad estendere i domini della geniale ipotesi fatta dall'Arrhenius per le soluzioni diluite; e con quale inattesa ampiezza ne farò cenno tra poco. Essa viene pure a completare ancora più i rapporti di analogia di comportamento della materia allo stato di vapore o di soluzione.

13. Vediamo intanto come si presentano nelle relazioni tra di loro i due fenomeni opposti di dissociazione ionica o di associazione molecolare, che possono subire le molecole nei due stati diversi sudetti; e cerchiamo d'indagarne la causa.

A questo scopo, nella tavola seguente ho voluto calcolare, dal grado di dissociazione α o di associazione α_1, come varii il numero delle particelle libere in un atmosfera saturo di vapori al variare della temperatura e quindi della pressione e concentrazione, riferendomi a 100 molecole iniziali di H_2O. Eccone i risultati:

TAVOLA III.

Numero delle particelle libere che si formano da 100 molecole iniziali di H_2O alle varie temperature ed allo stato di vapore saturo.

Temperatura	Numero delle molecole H_2O rimaste integre (a)	Numero delle particelle libere nuove fortesi dalle 100- a H_2O sparite (b)	Totale °/₀ delle particelle libere (a + b)
— 20	94,21	11,58	105,79
» 15	94,95	10,10	105,05
» 10	96,34	7.32	103,66
» 5	96,88	6,24	103,13
0	97,40	5.20	102,60
+ 5	97,87	4.26	102,12
» 10	98,56	2,88	101,44
» 15	98,90	2,20	101,10
» 20	99,25	1,50	100,75
» 25	99,58	0,84	100,42
» 30	99,91	0.18	100,09
» 35	99,74	0,13	99,87
» 40	99,29	0.35	99,64
» 45	99,64	0.57	99,42
» 50	98.31	0,84	99.15
» 55	97,98	1.01	98,99
» 60	97,55	1,22	98.77
» 65	97,22	1,39	98,61
» 70	96,90	1,55	98,45
» 75	96,47	1,76	98 23
» 80	96.15	1,92	98.07
» 85	95,72	2.14	97,86
» 90	95,30	2,35	97.65
» 95	94,77	2,61	97.38
» 100	94,24	2,88	97,12
» 105	93,72	3.14	96,86
» 110	93,20	3,40	96,60
» 115	92,58	3,71	96,29
» 120	92,07	3,96	96,03
» 125	91,46	4,27	95,73
» 130	90,95	4,52	95,47
» 135	90,24	4,88	95 12
» 140	89.54	5,23	94,77
» 145	88,85	5,57	94,42
» 150	88,16	5,92	94,08
» 155	87,47	6,26	93,78
» 160	86,79	6,60	93,39
» 165	86,02	6,99	93,01
» 170	85.35	7,32	92,67
» 175	84,59	7,70	92,29
» 180	83,83	8.08	91,91
» 185	83,09	8,45	91,54
» 190	82,35	8,82	91,17
» 195	81,61	9,19	90,80
» 200	80,89	9,55	90,44

Risulta da questa tavola che 100 molecole H_2O danno 105,79 particelle libere a —20°; e ne danno 90,44 a 200°. Da un valore si arriva all'altro non per salti, ma gradatamente.

Se in un sistema di coordinate segniamo nell'asse delle ascisse le temperature ed in quello delle ordinate il numero delle particelle libere corrispondenti, come ho fatto nel seguente diagramma, la curva non presenta angoli; si sdraia alquanto sulla linea delle ascisse tra 20 e 80°; scende poi rapidamente a destra e s'inalza ancor più rapidamente a sinistra su di essa quanto più ci allontaniamo da quel tratto medio:

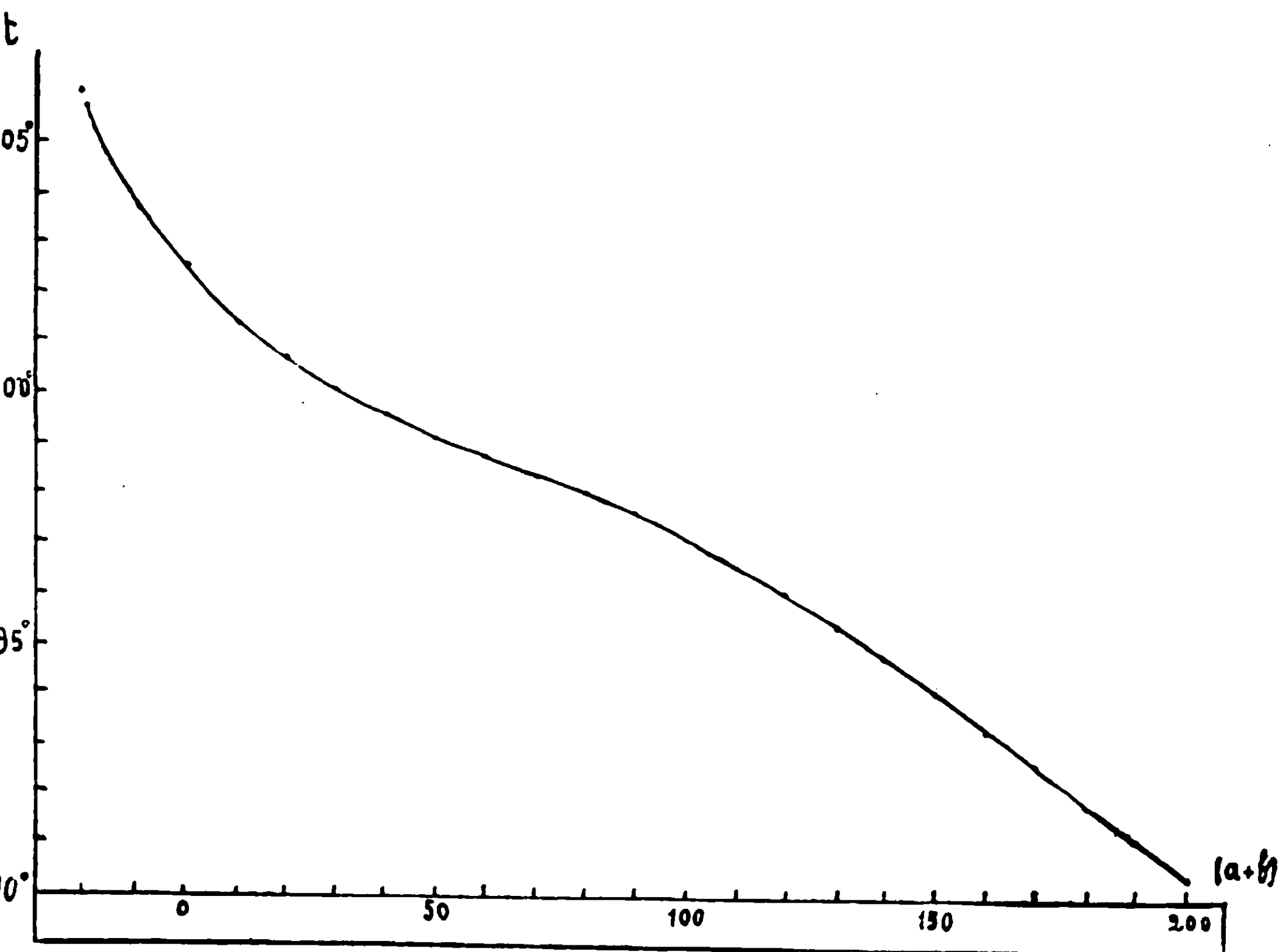



Diagramma II

Infatti in questo tratto 20 a 80° la media delle variazioni numeriche per la differenza di temperatura di 10° risulta:

$$\frac{100{,}75\text{-}98{,}07}{6} = 0{,}28$$

Invece a distanza da esso si ha:

Temperatura:	200-190°	170-160°	10-0°	0-10°
Variazione:	0,73	0,72	1,16	1,16

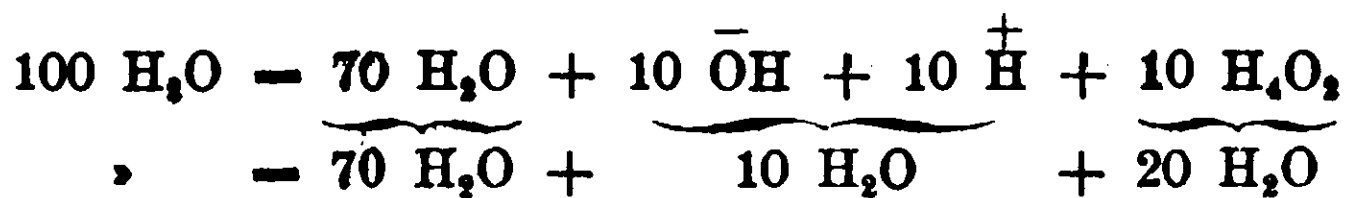
All'estremità sinistra della curva è perciò circa il doppio che a destra.

Questo comportamento mostra che per nn certo tratto nn fenomeno trova ingranaggio nell'altro. A 32° non ci sarebbero perciò esclusivamente molecole H_2O; bensì una mescolanza, corrispondente per nH_2O iniziali, all'equazione:

$$nH_2O = aH_2O + b\,\overset{-}{OH} + b\,\overset{+}{H} + cH_4O_2$$

Se poniamo, p. es. n = 100, b = c = 10, resta a = 70:

$$100\,H_2O = \underbrace{70\,H_2O} + \underbrace{10\,\overset{-}{OH} + 10\,\overset{+}{H}} + \underbrace{10\,H_4O_2}$$

$$\text{»} \quad = 70\,H_2O + 10\,H_2O + 20\,H_2O$$

Ciascuna molecola di acqua dissociata in due ioni trova compenso in due molecole che si associano per restare la media = H_2O. Col variare della temperatura risulterà $M > 18{,}016$ se diverrà $b < o$, e viceversa.

Pertanto dissociazione ionica del vapore acqueo saturo a bassa temperatura ed associazione molecolare a temperatura elevata si presentano come un solo fenomeno continuo, in funzione della pressione di saturazione.

Esso viene ad illustrare, più elegantemente delle soluzioni, il principio dell'equilibrio mobile di Le Chatelier, dal quale pure ad evidenza dipende.

Difatti col raffreddamento nel diminuire della tenzione di vapore va diminuendo il numero delle particelle libere contenute nello spazio saturo: a questa diminuzione numerica la natura resiste facendo dissociare le molecole. Viceversa col riscaldamento aumenta la tensione e cresce il numero delle particelle libere contenute nello spazio saturo: a questo aumento numerico la materia si oppone associando a due a due le molecole.

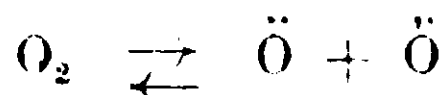
Per la medesima ragione il calore specifico del vapore acqueo saturo (cioè la quantità di calore necessario per trasformare l'unità di peso di vapore saturo a t°, che occupa un certo volume V, in vapore saturo a t° + 1, che occupa un volume minore) dev'essere negativo, come fu trovato da Clausius e Rankine, Regnault ed altri. Ecco difatti alcuni dati per il vapore acqueo (Chw. 796):

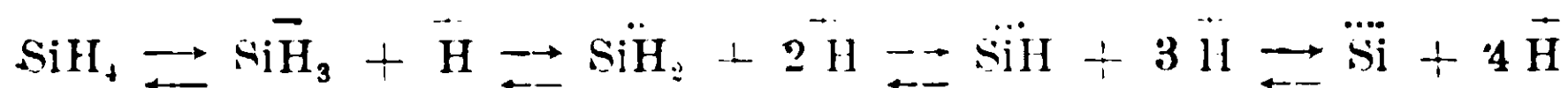
t°	0	40	80	100	120	160	200
c	-1,908	-1,538	-1,250	-1,130	-1,021	-0,832	-0,675

14. L'interpretazione data per il vapore acqueo conduce ad ammettere che i due fenomeni opposti d'associazione molecolare e dissociazione ionica in funzione della concentrazione debbono ripetersi per tutti gli altri vapori. Varierà soltanto il grado di un fenomeno e dell'altro col mutare della natura e costituzione delle sostanze, come avviene nelle soluzioni. Inoltre con alcune sostanze ad un fenomeno potrà subentrare temporaneamente l'altro, con relativa inflessione della curva del diagramma, se al variare della temperatura la sostanza presenta un punto di trasformazione isomerica. Dove tali variazioni costituzionali non intervengono, il processo deve presentarsi sempre della medesima natura continuativa tra i due fenomeni opposti.

Intorno a questa generalizzazione, riservandomi di pigliare in esame quantitativo vapori di altre sostanze, di costituzione diversa, qualitativamente mi limiterò a far osservare qui soltanto che con la dissociazione ionica spontanéa delle molecole gassose in funzione della concentrazione possiamo spiegare il comportamento chimico alquanto strano che presentano alcuni corpi, per esempio rispetto all'azione dell'ossigeno.

È noto che il fosforo nell'aria si ossida, emettendo luce, dando cioè la così detta fosforescenza. Non presenta più tale fenomeno nell'ossigeno puro e secco; ma lo riacquista se l'ossigeno, sempre puro e secco, si rarefà ad $^1/_5$ di atmosfera, cioè al grado di diluizione al quale si trova nell'aria. È probabile quindi che la rarefazione faccia crescere la facilità dell'ossigeno a combinarsi, perchè ne aumenta la ionizzazione della molecola :

$$O_2 \rightleftarrows \ddot{O} + \ddot{O}$$

Addurrò ancora un altro esempio analogo. È noto che il silicio metano SiH_4 a pressione ordinaria si accende nell'aria se viene riscaldato. Invece si accende a temperatura ordinaria se viene messo in presenza di aria a pressione rarefatta, ovvero se viene diluito con idrogeno, condizione che equivale all'altra per la legge di Dalton dei miscugli gassosi. Anche in questo caso quindi è da ritenere che questi due gas si combinino più facilmente a pressione rarefatta, perchè in tale condizione la loro ionizzazione è maggiore ; e cioè quella dell'ossigeno sempre nel modo sudetto; e quella del silicio metano secondo i processi reversibili:

$$SiH_4 \rightleftarrows \overline{SiH_3} + \bar{H} \rightleftarrows \ddot{Si}H_2 + 2\,\bar{H} \rightleftarrows \dddot{Si}H + 3\,\bar{H} \rightleftarrows \ddddot{Si} + 4\,\bar{H}$$

Il comportamento della materia allo stato di soluzione ci ha dimostrato difatti che le reazioni avvengono tanto più facilmente quanto più ionizzati in seno ad esse sono i corpi che debbono reagire.

I due esempi che ho dato sembravano finora in contraddizione con la legge di azione di massa di Bertholet, Malaguti e Guldberg e Waage; la dissociazione ionica spontanea dei gas, da me ora trovata, li mette completamente alla sua dipendenza. Esempi di tal natura non sono pochi in chimica. Tutti vengono così a rientrare sotto il dominio di questa grande legge generale dell'affinità.

15. Se la ionizzazione gassosa in funzione della rarefazione è anch'essa, come appare fin da ora, una legge generale, ne viene per sè l'ipotesi che il suo dominio debba estendersi anche agli atomi, donde i raggi catodici, la radioattività e la possibilità di altri fenomeni analoghi non ancora scoperti. Se poi esuliamo col pensiero dalla terra, il suo dominio non può non svolgersi, pure con uguale semplicità di meccanismo di divisione e suddivisione spontanee, negli spazi planetari sino ad arrivare al così detto etere cosmico. Ci avviamo quindi verso l'integrazione, su base del tutto sperimentale, dei nostri sistemi di filosofia naturale. Ne darò i primi esempi nella memoria che segue.

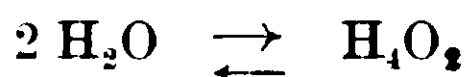
CONCLUSIONI.

In questo lavoro ho dimostrato i seguenti fatti:

1. La legge di Avogadro è valida anche per i vapori saturi.

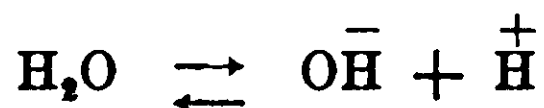
2. Applicata alle determinazioni di volume, tensione e temperatura corrispondenti ad un dato peso di vapore acqueo saturo, è risultato M = 18,016, cioè alla molecola semplice H_2O, soltanto alla temperatura di 32°.

3. Al di sopra di 32° i valori di M diventano tanto più grandi di 18,016 quanto più alta è la temperatura. Corrispondentemente cresce la teusione di vapore o pressione. Ciò dimostra che le molecole semplici H_2O si vanno sempre associando in molecole doppie H_4O_2:

$$2\,H_2O \rightleftarrows H_4O_2$$

Ma anche sino a 270° tale fenomeno avviene in misura limitata, $\alpha_1 = 41,41$.

4. Al di sotto di 32° risultano valori di M sempre più piccoli di 18,016; quindi col diminuire della temperatura e corrispondente-

mente della tensione di vapore le molecole semplici H_2O si vanno sempre più ionizzando:

$$H_2O \rightleftarrows \overset{-}{OH} + \overset{+}{H}$$

Siamo così con questo lavoro pervenuti alla scoperta della ionizzazione spontanea del vapor acqueo.

5. La curva indica che i due fenomeni opposti presentati dal vapor acqueo a temperature diverse trovano continuità ed ingranaggio uno nell'altro dentro certi limiti. Tutti e due avvengono in funzione della concentrazione e dipendono dalla legge dell'equilibrio mobile di Le Chatelier. Essi completano il quadro dell'analogia di comportamento della materia allo stato di vapore o di soluzione scevra di azioni chimiche.

6. Il fenomeno presentato dal vapor acqueo per sua natura dev'essere d'indole generale per tutti i vapori saturi; ma deve compirsi in misura diversa per le varie sostanze, come avviene nelle soluzioni. Con l'ionizzazione dei gas in funzione della rarefazione si spiegano alcuni fenomeni chimici che sembravano finora in contraddizione con la legge dell'azione di massa, e si fanno entrare nel dominio di essa.

7. Se la ionizzazione spontanea dei gas in funzione della rarefazione è, come di già si presenta, una legge generale della materia, viene a mutarsi, semplificandosi di molto, gran parte di tutto l'edificio odierno di filosofia naturale.

Pavia — Istit. di Chimica generale della R. Università, marzo, 1915.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici: solubilità allo stato solido di alcuni nitroderivati del toluene. Nota I di MICHELE GIUA.

(Giunta il 8 marzo 1915).

Nella preparazione del binitrotoluene 1:2:4 per nitrazione diretta del toluene, insieme al prodotto principale della reazione si ottiene sempre un olio, a punto di solidificazione basso. La formazione di quest'olio e la sua fluidità alla temperatura ordinaria sono probabilmente da attribuirsi alla solubilità reciproca di molti nitroderivati in esso contenuti, che si formano in quantità più o meno grande a seconda delle condizioni di nitrazione del toluene [1].

Lepsius [2] nel 1896, studiando quest'olio, aveva notato il notevole abbassamento del punto di fusione di alcuni miscugli di binitrotoluene 1:2:6 e 1:2:4 e di trinitrotoluene 1:2:4:6; ma egli non sperimentò sistematicamente su cotesto punto. Hollemann [3], partendo pure da considerazioni pratiche, ha studiato i sistemi binari fra mononitrotoluene *orto*, *meta* e *para*, nonchè il sistema ternario fra detti isomeri; finora però nessuno ha studiato la solubilità reciproca allo stato solido dei nitroderivati superiori del toluene.

Data l'importanza scientifica della questione — che è di non poco interesse anche dal punto di vista pratico — ho studiato, con l'aiuto dell'analisi termica, i seguenti sistemi binari:

p-mononitrotoluene — binitrotoluene 1:2:4,
binitrotoluene 1:2:6 — binitrotoluene 1:2:4,
binitrotoluene 1:2:6 — trinitrotoluene 1:2:4:6,
binitrotoluene 1:2:4 — trinitrotoluene 1:2:4:6.

Nei quattro sistemi binari studiati, ho riscontrato la formazione di composti d'addizione, che sono completamente dissociati allo stato liquido [4].

L'andamento della curva di solubilità allo stato solido presenta, per una composizione che varia dall'8 al 12 % circa, un tratto pa-

[1] Cfr. Molinari e Giua. Rendiconti del R. Istituto Lombardo, *46*, 522 (1918).
[2] Chem. Zeitg. 1896, p. 839.
[3] Rec. P. B., *28*, p. 408.
[4] Cfr. W. Nernst, Theoretische Chemie, p. 626, 5. ediz. 1907.

rallelo all'asse delle ascisse, senza massimo definibile sperimentalmente. Per quanto casi simili non siano molto numerosi nella letteratura per miscele binarie di sostanze organiche, pure essi sono già stati investigati da alcuni sperimentatori ([1]).

La formazione di composti completamente dissociati allo stato fuso fra binitrobenzene (*para*), binitrobenzene (*meta*) e naftalina e fenantrene, è stata studiata da R. Kremanin ed alcuni suoi collaboratori ([2]).

Data la lentezza con la quale si formano questi composti, è stato possibile determinare le curve di congelamento dei sistemi studiati a temperature che stanno sotto le temperature eutettiche, ottenendo così, per ogni sistema binario, un campo di esistenza *metastabile*. La curva di solubilità presenta quindi un minimo, ma esso non corrisponde di fatto a un miscuglio eutettico, perchè questo, data la formazione del composto, è reso affatto instabile.

Ho però determinato l'andamento di questo campo metastabile, aggiungendo a una miscela binaria d'una data composizione, quantità sempre crescenti del secondo componente. Nello studio termico dei vari sistemi ho adoperato sempre 10 gr. di miscela, che veniva riscaldata in bagno d'acqua a una temperatura superiore di 10-15° alla temperatura di solidificazione della stessa miscela. Anche nella determinazione della superficie metastabile mi sono sempre partito da miscele contenenti complessivamente 10 gr. dei componenti. Il termometro era diviso in decimi di grado e controllato rigorosamente.

([1]) Per la letteratura cfr. Nernst, op. cit.

([2]) M. *25*, 1215 (1904); *29*, 877 (1908). Vedi anche Landolt-Börnstein-Roth, Phys. chem. Tabellen, pp. 528, 534, 4. ediz. 1912.

Sistema p-mononitrotoluene — binitrotoluene 1:2:4.

(Figura, N. 1).

Mononitro-toluene °/₀	Binitro-toluene °/₀	Inizio della cristallizzazione	Temp. eutettica	Fermata eutettica in minuti "
—	—	—	—	—
100	0	53,0°	—	—
95	5	50,05	—	—
90	10	48,0	—	—
80	20	41,8	26,3°	74
70	30	35,4	26,3	124
65	35	32,2	26,35	280
60	40	29,05	26,3	420
56,86	43,14	27,1	26,35	480
55	45	(25,1)	26,3	292
53,1	46,9	(24,2)	26,5	240
50	50	(23,8)	26,45	420
47	53	26,5	26,5	540
45	55	28,9	26,5	250
40	60	34,0	26,5	120
30	70	43,0	26,5	82
20	80	52,15	—	—
10	90	61,5	—	—
5	95	66,4	—	—
0	100	71,0	—	—

In questo sistema si ha formazione d'un composto che nel fondere si dissocia nei componenti; esso risulta formato da 3 molecole di mononitrotoluene e da 2 di binitrotoluene. Epperò si calcola 53,1 °/₀ di mononitrotoluene e 46,9 di binitrotoluene. L'eutettico fra il composto e il mononitrotoluene fonde a 26°,35, quello fra il composto e il binitrotoluene fonde a 26°,5.

Nella tabella seguente sono riportati i dati sperimentali ottenuti nella delimitazione del campo metastabile.

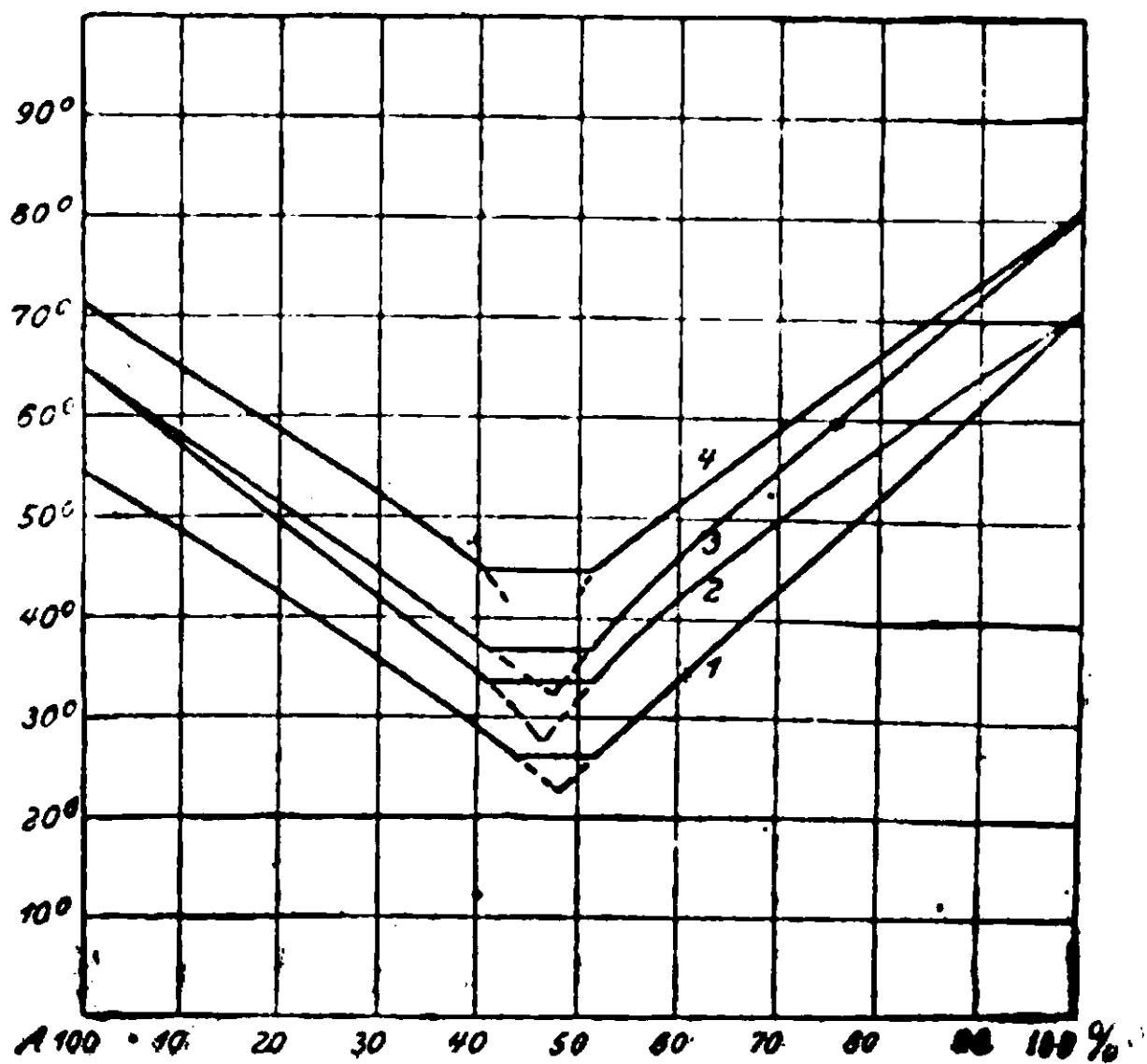
°/₀ di binitrotoluene 1:2:4 :

41,34 43,40 45,06 46,35 48,01 48,87 50,68 51,84 53,9

Inizio della solidificazione :

27°,8 25°,90 25°,10 24°,10 23°,20 22°,20 — — 27°

Fine della solidificazione:

26°,35 26°,35 26,°35 26°,30 26°,45 26°,5 26°,45 26°,45 26°,4

Sistema binitrotoluene 1:2:6 — binitrotoluene 1:2:4.

(Figura, N. 2)

Binitro-toluene 1:2:6 %	Binitro-toluene 1:2:4 %	Inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Form. eutett. in minuti "
—	—	—	—	—
100	0	65,0°	—	—
95	5	60,85	—	—
90	10	56,7	—	—
80	20	49.45	—	—
70	30	40.15	33,7°	182
65	35	37,9	33,35	228
60	40	34,5	33,5	300
55	45	(29.45)	33,6	120
50	50	(31,2)	33,65	40
45	55	37.0	33,65	105
40	60	41.25	33,7	45
30	70	49,8	—	—
20	80	57.55	—	—
10	90	64,0	—	—
5	95	67.05	—	—
0	100	71,0	—	—

In questo sistema si ba indizio di formazione d'un composto molecolare fra i due binitrotolueni isomeri. L'eutettico fra il composto e il binitrotoluene 1:2:6 fonde a 33°,5, quello fra il composto e il binitrotoluene 1:2:4 fonde a 33°,65.

Il campo metastabile, che giace sotto la linea parallela all'asse delle ascisse, è stato possibile definirlo completamente, come si vede nella tabella seguente:

°/₀ Binitrotoluene 1 : 2 : 4	36,93	39,90	40,99	42,36	44,44	45,19	46,2	47,94	51,57	56,58
Inizio della solidificazione	36,35°	33,5°	34,1°	32,5°	30,9°	29,3°	—	28,9°	33,8°	39,4°
Fine della solidificazione	33,55°	33,45°	33,55°	33,55°	33,65°	33,6°	33,6°	33,65°	33,7°	33,65°

Sistema binitrotoluene 1:2:6 — trinitrotoluene 1:2:4:6.

(Figura, N. 3)

Binitro-toluene 1 : 2 : 6 °/₀	Triuitro-tolueue 1 : 2 : 4 : 6 °/₀	Inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Form. eutett. in minuti "
—	—	—	—	—
100	0	65,00°	—	—
95	5	61,65	—	—
90	10	58,30	—	—
80	20	51,25	36,65°	37
70	30	44,90	36,75	65
65	35	41,50	36,65	83
61	39	38,30	37,05	135
60	40	37,70	36,60	121
55	45	(34,00)	36,85	30
54,6	45,4	—	37,05	20
50	50	(35,05)	37,45	124
47	53	38,70	36,85	210
45	55	40,90	37,45	167
40	60	46,30	37,60	98
30	70	55,25	37,60	25
20	80	63,69	—	—
10	90	72,00	—	—
5	95	76,35	—	—
0	100	80,65	—	—

In questo sistema per una composizione di 59,05 °/₀ di binitrotoluene e di 48 °/₀ dello stesso, si ha un tratto parallelo all'asse delle ascisse: esso indica la formazione d'un composto di 3 molecole di

binitrotoluene e di 2 di trinitrotoluene, per cui si calcola pel primo 54,6 % e 45,4 pel secondo. Il composto, nel fondere, si dissocia completamente nei suoi componenti. L'eutettico fra il binitrotoluene e il composto fonde a 36°,6, quello fra il trinitrotoluene e il composto fonde a 37°,45.

Data la lentezza con la quale si forma questo composto è stato possibile determinare sperimentalmente il campo metastabile di solidificazione che giace sotto la linea di formazione del composto.

I risultati sono raccolti nella seguente tabella:

% Trinitrotulene	38,0	39,43	42,22	43,56	45,80	48,84	51,43	56,52
Inizio della solidificazione	38,5°	35,3°	35,25°	35,1°	—	32,9°	36,6°	42,8°
Fine della solidificazione	36,8°	36,55°	46,90°	36,55°	36,85°	37,5°	37,45	37,50°

Sistema binitrotoluene 1:2:4 — trinitrotoluene 1:2:4:6.

(Figura, N. 4)

Binitro-toluene 1:2:4 %	Trinitro-toluene 1:2:4:6 %	Inizio della cristallizzazione	Temperatura eutettica	Ferm. entett. in minuti "
100	0	71,0°	—	—
95	5	67,6	—	—
90	10	63.95	—	—
80	20	57,7	45,1°	50
70	30	51.1	45,2	96
65	35	48,0	45,2	145
60	40	45,7	44,55	180
55	45	—	45.2	30
54,6	45,4	—	45,4	12
50	50	—	45,2	120
47	53	44,8	45,1	109
45	55	47,85	45,4	102
40	60	51,7	45,5	80
30	70	59,1	45,5	30
20	80	67,0	—	—
10	90	72,0	—	—
5	95	77.8	—	—
0	100	80,65	—	—

I risultati trascritti indicano la formazione d'un composto di 3 molecole di binitrotoluene e di 2 di trinitrotoluene; il composto è

completamente dissociato nei componenti allo stato liquido. L'eutettico fra il composto e il binitrotoluene fonde a $44^0,55$, quello fra il composto e il trinitrotoluene a $45^0,1$.

In questo sistema, per la lentezza con la quale si forma il composto, è stato possibile determinare alcune temperature di prima cristallizzazione, che stanno sotto la linea che compete al composto; contrariamente agli altri casi studiati però, non è stato possibile spingersi fino all'incontro dei due rami della curva.

Ecco i risultati:

% Trinitrotoluene	41,27	43,13	45,09	46,42	48,19	50,38	52,22	57,9
Inizio della solidificazione	$44,8_0$	$43,15^0$	—	—	—	$43,2^0$	$44,7^0$	$50,55^0$
Fine della solidificazione	$44,55^0$	$44,75^0$	$45,2^0$	$45,2^0$	$44,8^0$	$45,2^0$	$45,0^0$	$45,8^0$

Nella nota IV verranno descritti i seguenti sistemi binari:

Trinitrotoluene 1:2:4:6 — trinitrotoluene 1:2:4:5
p - mononitrotoluene — binitrotoluene 1:2:6
p - mononitrotoluene — trinitrololuene 1:2:4:6
p - mononitrotoluene — binitrobenzene 1:3
binitrotoluene 1:2:4 — binitrobenzene 1:3
binitrobenzene 1:3 — trinitrotoluene 1:2:4:6
p - mononitrotoluene — difenilamina.

Milano — Laboratorio chimico della Società d'Incoraggiamento.

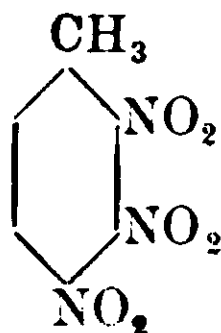
Ricerche sopra i nitroderivati aromatici
Acidi trinitrobenzoici e dinitrotoluidine corrispondenti ai trinitrolueni β e γ.
Nota II di MICHELE GIUA

(Giunta il 3 marzo 1915).

Sui trinitroderivati del toluene le nostre conoscenze non sono ancora molto estese, tanto che, dei sei isomeri possibili, se ne conoscono tre. Di questi, solamente il derivato α, il trinitrotoluene simmetrico, che in questi ultimi anni ha acquistato grande importanza per il suo impiego nella tecnica come esplodente per uso della ma-

rina e della guerra, in sostituzione dell'acido picrico, è stato studiato abbastanza diffusamente.

Gli altri due, il derivato β e il γ, sono conosciuti per lo studio di P. Hepp [1]; questi giunse a dare la formula di costituzione per il trinitrotoluene γ. La costituzione dell'isomero β è rimasta, fino a pochi mesi fa, sconosciuta. W. Will [2] in uno studio recentissimo, ha ad esso attribuito la seguente formola di costituzione:

CH_3
NO_2
NO_2
NO_2

Questa formola concorda col fatto, ben stabilito da Will, che il β-trinitrotoluene si forma per nitrazione del binitrotoluene $1{:}CH_3$-$2:3:NO_2$ e $1:CH_2$–$3:4:NO_2$; e dà, per trattamento con solfuro ammonico, una dinitrotoluidina, la quale con la reazione di Griess elimina il gruppo NH_2 formando il binitrotoluene $1:CH_3$-$2:4:NO_2$.

Sull'azione del solfuro ammonico su qnesto composto ci fermeremo in seguito, perchè, da quanto sarà esposto più oltre, risulta che l'ammoniaca agisce sul trinitrocomposto sostituendo, anche nelle condizioni ordinarie, un gruppo $—NO_2$ con un gruppo $—NH_2$.

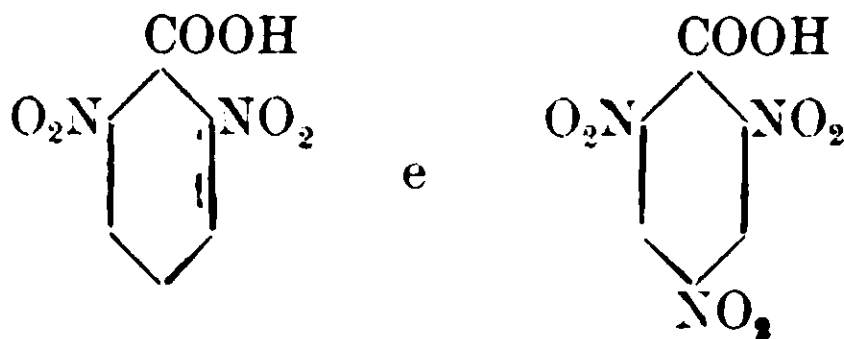
Degli acidi trinitrobenzoici di cui si prevede l'esistenza, è noto soltanto il simmetrico, che si ottiene per conveniente ossidazione del gruppo $—CH_3$ dell'α-trinitrotoluene. Questo acido ha avuto una grande importanza per lo stabilirsi su basi sperimentali della cosi detta « legge dell'eterificazione », di V. Meyer, che può esprimersi così:

Quando, in un acido benzoico sostituito, le due posizioni ORTO ai carbossile sono occupate da gruppi come NO_2, Cl, Br, CH_3, la eterificazione coi mezzi ordinari o non è possibile, o avviene difficilmente.

Questa legge, corroborata da molti fatti sperimentali, vale soprattutto per gli acidi

COOH
O_2N NO_2

e

COOH
O_2N NO_2
NO_2

i quali dànno gli eteri attraverso il cloruro-acido.

(1) Annalen der Chemie, *245*, 366 (1882).

(2) Berichte der deut. chem. Gesell., *47*, 704 (1914).

Gli acidi trinitrobenzoici, che descrivo in questa Nota, furono da me preparati per ossidazione del gruppo $—CH_3$ del trinitrotoluene β e γ, e dànno, nelle condizioni ordinarie, molto facilmente gli eteri. Ciò concorda pienamente con i risultati avuti da Will ed esclude che al β-trinitrotoluene sia da assegnare una formola di costituzione con due gruppi nitro in posizione *orto* al carbossile.

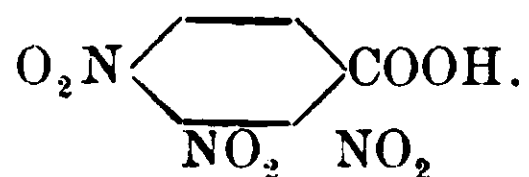
Il β- e γ-trinitrotoluene si distinguono nettamente fra loro per una reazione colorimetrica trovata da Will (loc. cit.); queste due sostanze disciolte in acetone, e addizionate di ammoniaca dànno, la prima, una colorazione verde; la seconda una colorazione bleu intensa. Avendo osservato che queste colorazioni volgevano, dopo un certo tempo, ad un color rosso più o meno intenso, ho voluto studiare l'azione dell'ammoniaca su cotesti due nitrocomposti in soluzione di acetone ([1]). Ho così potuto constatare che l'ammoniaca, nelle condizioni ordinarie, sostituisce un gruppo $—NO_2$ con uno NH_2. Con questa reazione, già nota per gli studi di G. Körner e di A. Laubenheimer, è possibile ottenere le dinitroluidine corrispondenti al trinitrotoluene β e γ in un grado notevole di purezza.

La reazione, che si compie già nelle condizioni ordinarie, è esprimibile dall'equazione seguente:

$$CH_3.C_6H_2(NO_2)_3 + 2NH_3 = CH_3.C_6H_2(NO_2)_2.NH_2 + NH_4.NO_2.$$

Probabilmente nella prima fase della reazione, indicata dalla colorazione che si ottiene dapprima per azione dell'ammoniaca su entrambi i trinitrotolueni β e γ, ha luogo un prodotto di addizione dell'ammoniaca a un gruppo nitro, come avviene col trinitrotoluolo simmetrico ([2]).

Acido trinitrobenzoico

O_2N⟨ ⟩$COOH$.
NO_2 NO_2

Gr. 2,5 di trinitrotoluene β ([3]) sciolti in cc. 8 di acido nitrico ($d = 1,52$), si scaldarono per 6 giorni, in tubo chiuso, tra 150 e 160°,

([1]) Il prof. G. Körner al quale parlai di questa reazione, mi accennò che l'azione del solfuro ammonico su questi due trinitrotolueni è da interpretarsi nel senso che già l'ammoniaca in soluzione alcoolica sostituisca un gruppo nitro con uno amidico alla temperatura ordinaria. Colgo questa occasione per ringraziare sentitamente il prof. G. Körner per i consigli datimi.

([2]) Cfr. A. Korczynski, Chem. Zentralblatt (1908), II, 2009.

([3]) Il trinitrotoluene β e γ furono da me preparati nitrando il mono-

e per un giorno a 210°. Si ottenne una sostanza cristallizzata dall'acido in grossi prismi che, fatti di nuovo cristallizzare da acqua o benzene, fondono a 202-203°, con svolgimento, sopra 219°, di anidride carbonica. La soluzione dell'acido nitrico, versata nel volume doppio di acqua, fornì pure la stessa sostanza.

Questa sostanza, fatta cristallizzare da benzene e seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1535 di sostanza dettero gr. 0,1890 di CO_2 e gr. 0,0208 di H_2O;
gr. 0,2171 di sostanza dettero c. c. 29,9 di N ($t = 19°$, H = 757 mm.)

$C_7H_3O_8N_3$ (257,05)	Calcolato	C 32,67,	H 1,17,	N 16,35
	Trovato	» 32,33,	» 1,50,	» 16,03

Un modo più conveniente di preparazione di quest'acido trinitrobenzoico si ha ossidando il β-trinitrotoluene con acido cromico in acido solforico concentrato. A gr. 5 di β-trinitrotoluene, sciolti in 200 cc. di acido solforico concentrato, si aggiungono, a poco a poco e agitando, gr. 6 di acido cromico in modo che la temperatura si mantenga fra 50 e 60°.

Dopo 4 ore, si getta in acqua e ghiaccio il prodotto e si ottiene l'acido abbastanza puro.

L'acido trinitrobenzoico 1:2:3:4 è molto solubile in alcool e acetone: solubile in acqua e benzene, poco in cloroformio e insolubile in etere di petrolio.

Cristallizza con una molecola di etere, che perde subito non appena a contatto dell'aria.

nitrotoluene meta con un miscuglio nitricosolforico perfettamente anidro, contenente 30 % di acido nitrico. Nel passaggio dal mononitro- al trinitro- la reazione, quando si operi con più di 100 gr. di mono- tende a superare i 130°, il che è bene impedire. Ho operato convenientemente nitrando ogni volta nei palloni di vetro comuni il mononitrotoluene nel modo seguente: a gr. 100 di mononitro si aggiungono a poco a poco gr. 250 di miscuglio nitrico-solforico, agitando in modo che la temperatura non superi i 100°; e infine si riscalda a b. m. per 6 ore. Versando in acqua e ghiaccio, si ottiene un olio (gr. 140 circa), formato da un miscuglio di binitrotolueni [cfr. Häussermann e Grell, Bericht. 27, 2220 (1891)]. Quest'olio si nitra di nuovo versandolo in 500 gr. di miscuglio nitrico-solforico e riscaldando, dopo finita la reazione vivace, a b. m. per 6 ore circa. Si ottione in tal modo una miscela dei trinitrotolueni β e γ che si separano per cristallizzazione frazionata da alcool. La separazione è lunga e penosa, ma si giunge a prodotti puri. In molte preparazioni non ho trovato nel miscuglio dei due cennati trinitrotolueni più del 15 % dell'isomero β.

Con gli alcali si colora in rosso oscuro, ma la colorazione appare dopo l'aggiunta di una molecola di alcali. Sull'azione degli alcali su questo e sull'altro acido che descrivo in seguito, come pure sull'eliminazione di anidride carbonica per ottenere i corrispondenti trinitrobenzeni, cfr. la nota III.

Etere etilico dell'acido 1:2:3:4 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in 10 cc. di alcool (95 %), si trattarono con cc. 1,5 di acido solforico concentrato e si scaldò all'ebollizione per 10'. Per raffreddamento, si ottenne una sostanza cristallizzata in aghi fusibili a 79-80°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, all'analisi dette i seguenti risultati:

gr. 0,1495 dettero cc. 19,4 di N ($t = 19°$, $H = 750$ mm.).

$C_9H_7O_8N_3$ (285,08) Calcolato N 14,74
Trovato N 14,96.

È molto solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco in etere di petrolio.

Sale d'argento:

$C_6H_2(NO_2)_3 - COO\,Ag$ [1].

Fu preparato trattando una soluzione acquosa satura dell'acido a 45°, con una soluzione di nitrato d'argento al 10 %. Si separa, dopo poco tempo, una sostanza cristallizzata in un conglomerato di aghi che all'aria ingialliscono.

Fatta cristallizzare da acqua e seccata a 100°, la sostanza dette, all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1821 dettero gr. 0,0535 di Ag.

$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92) Calcolato Ag 29,64
Trovato Ag 29,43

Questo sale, scaldato sopra 230°, esplode con violenza.

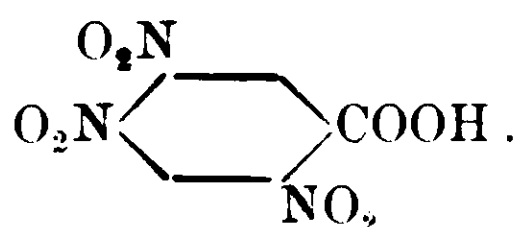
[1] Il sale d'argento dell'acido trinitrobenzoico simmetrico che io preparai nel modo sopra indicato, è in lamelle splendenti, leggermente giallognole e non rossastre come viene descritto da Tiemann e Iudson (Berichte, *3*, 224). Questo sale si mantiene inalterato anche dopo varii mesi di esposizione alla luce diffusa. L'analisi corrisponde alla formola

$$C_7H_2O_8N_3Ag\,.$$

già data da Tiemann e Iudson.

Acido trinitrobenzoico:

$$\text{(}O_2N)_2C_6H_2(NO_2)\text{COOH}$$

O₂N / O₂N ⟨ ⟩ COOH . / NO₂

Gr. 4 di trinitrotoluene γ, sciolti in cc. 10 di acido nitrico ($d = 1{,}52$), si scaldarono per quattro giorni a 150-160°. Versando il liquido in acqua e ghiaccio, si ottenne una sostanza che cristallizza da acqua in lamelle lucenti, fusibili a 194°,5, con svolgimento di anidride carbonica.

Quest'acido trinitrobenzoico si prepara con ottimo rendimento ossidando il γ-trinitrotoluene con acido cromico, nel modo or ora descritto.

La sostanza, seccata a 105° fino a peso costante, dette, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,1927 di sostanza dettero gr. 0,2289 di CO_2 e gr. 0,0241 di H_2O.
gr. 0,1864 di sostanza dettero cc. 26,1 di N ($t = 16°$, H = 748 mm.);

$C_7H_3O_8N_3$ (257.05)	Calcolato	C 32,67	H 1,17	N 16,35
	Trovato	C 32,40	H 1,39	N 16,20

È molto solubile in alcool ed in etere; solubile in benzolo e pochissimo in etere di petrolio. Cristallizza in grossi ottaedri con una molecola di etere, che perde facilmente. Cogli alcali dà una colorazione giallo-rossastra.

Etere etilico dell'acido 1:2:4:5 trinitrobenzoico.

Gr. 2 di acido, sciolti in cc. 15 di alcool (95 %) e trattati con cc. 1,5 di acido solforico concentrato, si fecero bollire per 15'; si ottenne per raffreddamento una sostanza in lamelle lucenti, che fu fatta cristallizzare da alcool diluito, fusibile a 84°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, ha dato, all'analisi, i seguenti risultati:

gr. 0,2358 dettero cc. 29,5 di N ($t = 18$, H = 756 mm.).

$C_9H_7O_8N_3$ (285,08)	Calcolato	N 14,74
	Trovato	N 14,59.

È solubile in acetone, cloroformio, benzene ed etere; poco solubile in etere di petrolio.

Etere metilico.

Si prepara come l'etere etilico, facendo bollire con alcool e acido solforico l'acido trinitrobenzoico. Gettando in acqua la soluzione in

alcool metilico, si ottiene una sostanza che, fatta cristallizzare da alcool metilico, fonde a 102°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1536 dettero cc. 20,6 di N ($t = 19$, $H = 749$ mm.).

$C_8H_5O_8N_3$ (271,07) Calcolato N 15,50

Trovato N 15,41.

È solubile nei solventi organici più comuni; anche in etere di petrolio, e pochissimo in acqua bollente.

Sale d'argento.

Si ottiene da una soluzione acquosa dell'acido, per aggiunta di una soluzione di nitrato d'argento (10 %). Cristallizza da acqua in una polvere leggermente giallastra.

gr. 0,1248 di sostanza dettero gr. 0,0366 di Ag.

$C_7H_2O_8N_3Ag$ (363,92) Calcalato Ag 29,64

Trovato Ag 29,32

Riscaldandolo, esplode.

Azione dell'ammoniaca sul trinitroluene β e γ

in soluzione di acetone.

Gr. 1,14 di *β-trinitrotoluene* sciolti in cc. 15 di acetone, si trattrono con cc. 1,5 di ammoniaca (17 %). Si ottenne subito una colorazione verde che, dopo alcune ore, divenne rossa. Si lasciò stare per una giornata; e quindi si versò in acqua, ottenendo una sostanza gialla oleosa che subito si solidificò. Per cristallizzazione da acido acetico, si ottennero aghi lunghi e lucenti, fusibili a 93-94°.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1186 dettero cc. 22,1 di N ($t = 20°$, $H = 742$).

$C_7H_7O_8N_3$ (197,08) Calcolato N 21,32

Trovato N 21,19

Gr. 2,27 di *γ-trinitrotoluene*, sciolti in cc. 25 di acetone, si trattarono con cc. 3 di ammoniaca (17 %), ottenendo una colorazione azzurra intensa. Si lasciò stare per una giornata, e, versando in acqua, si ottenne una sostanza colorata in giallo oscuro che, cristallizzata da acido acetico, dette aghi fusibili a 192-193°.

La sostanza, seccata in stufa a 110° fino a peso costante, dette all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,1298 di sostanza dettero cc. 24,5 di N ($t = 19°$, $H = 739$).

$C_7H_7O_4N_3$ (197,08) Calcolato N 21,32

Trovato N 21,45

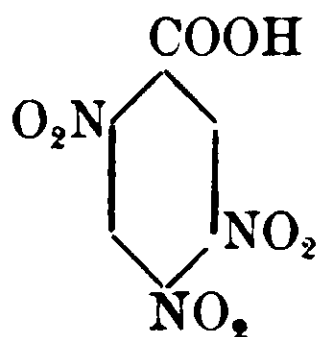
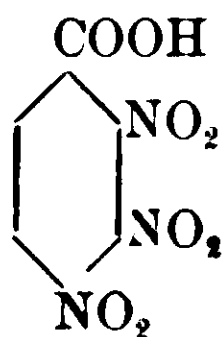
Milano — Laboratorio chimico della Società d'Incoraggiamento.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici.
III. Acidi dinitrometossibenzoici e dinitroaminobenzoici.

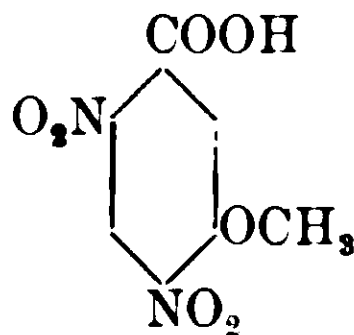
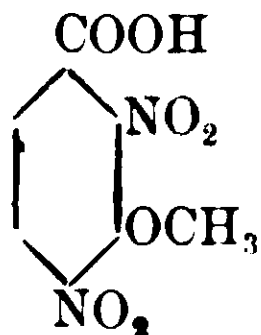
Nota di MICHELE GIUA.

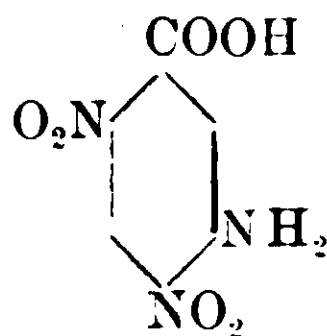
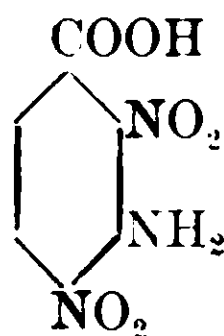
(Giunta il 3 Marzo 1915).

Per completare i risultati sperimentali sugli acidi trinitrobenzoici:

COOH — NO_2, NO_2, NO_2 COOH — O_2N, NO_2, NO_2

esposti in una Nota precedente (¹) ho creduto interessante studiare il comportamento di questi acidi col metilato potassico e coll'ammoniaca alcoolica.

L'idrato potassico (2 mol.) reagisce nella soluzione metil-alcoolica di questi due acidi sostituendo un gruppo nitrico con un metossile, con produzione del sale potassico dei due acidi:

COOH — NO_2, OCH_3, NO_2 COOH — O_2N, OCH_3, NO_2

mentre l'ammoniaca alcoolica nelle condizioni ordinarie sostituisce un gruppo nitrico con uno aminico, dando il sale ammonico dei due acidi:

COOH — NO_2, NH_2, NO_2 COOH — O_2N, NH_2, NO_2

(¹) Rend. R. Acc. dei Lincei, XXIII (V serie) II sem., p. 484 (1914).

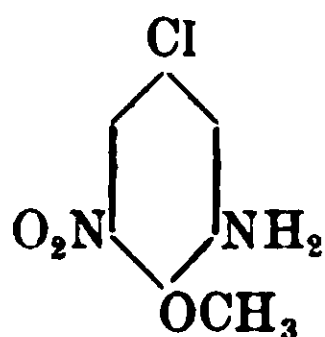
proprio con la stessa facilità con cui i due trinitrotolueni β e γ sostituiscono un gruppo nitrico con un gruppo aminico per l'azione dell'ammoniaca acquosa in soluzione acetonica.

Il comportamento di cotesti acidi trinitrobenzoici è perfettamente cònsono alla regola della reattività del gruppo nitrico nell'anello benzenico, messa in chiara luce dai lavori di G. Körner e di A. Laubenheimer. La facilità con la quale, nei composti cennati, reagisce un gruppo nitrico, si spiega per la vicinanza di due gruppi nitrici (azione « rilassante » d'un gruppo rispetto all'altro), non che per l'influenza del gruppo carbossilico, la cui azione è meglio dimostrata nel caso dell'acido 3-4-5-trinitrobenzoico, che per semplice ebollizione con acqua sostituisce un gruppo $—NO_2$ con uno —OH — come recentemente hanno trovato Körner e Contardi [1].

L'influenza « snervante » del gruppo nitrico si esercita su atomi o gruppi atomici diversi. Così Körner, nel 1874 [2], trovò che il binitrocloroanisolo :

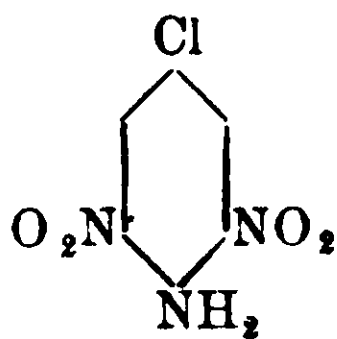
Cl

O_2N NH_2

OCH_3

viene trasformato dall'ammoniaca, a freddo, nella binitrocloroanilina:

Cl

O_2N NO_2

NH_2

Uno studio sistematico sui comportamento degli orto-dinitro-composti verso gli alcali caustici, l'ammoniaca e l'anilina fu fatto da A. Laubenheimer [3]. Questi sperimentò col cloro-dinitro-benzene (orto) che con gli alcali caustici, l'ammoniaca alcoolica e l'anilina, dà rispettivamente il cloronitrofenolo, la cloronitroanilina e la cloronitrodifenilamina.

[1] Rend. Acc. Lincei, XXIII (V serie) II sem., p. 468 (1914).

[2] Gazz. Chim. Ital., 1874, p. 306; cfr. anche: « L'opera classica di G. Körner », p. 211, Milano 1910.

[3] Berichte der deut. Chem. Gesell. *9*, 760; 766, 1826 (1876); *11*, 303 1155, 1448 (1878).

I casi di sostituibilità del gruppo nitrico per l'influenza accennata sono ora abbastanza numerosi e ancne recentemente si sono pubblicati lavori sul soggetto ([1]), tanto che qui non credo sia il caso di fermarsi più a lungo. I risultati sperimentali esposti in questa Nota sono per sè stessi evidenti, nè hanno bisogno d'una maggiore dilucidazione.

Stabilità degli acidi 2 : 3 : 4 e 3 : 4 : 6 trinitrobenzoici.

Entrambi questi acidi riscaldati un poco al disopra della loro temperatura di fusione, svolgono anidride carbonica; questo svolgimento avviene facilmente con quantità minime di sostanza — come quelle contenute nei comuni tubicini di fusione —; ma con quantità intorno a 0,2-0,5 gr. si ha una decomposizione. Dei due acidi, quello 3 : 4 : 6 trinitrobenzoico, è più stabile.

Ho cercato di eliminare anidride carbonica dall'acido 2 : 3 : 4 trinitrobenzoico mantenendo gr. 1 circa di sostanza fusa in un apparecchio a distillazione nel vuoto (15 mm.); ma dopo cinque o sei minuti ottenni una violenta esplosione. Il tentativo di eliminare CO_2 per lunga ebollizione con acqua acidulata con HCl — trattamento questo che dà risultati molto buoni con l'acido trinitrobenzoico simmetrico — mi portò a separare, dopo raffreddamento, insieme a molto acido inalterato, una piccola quantità d'una sostanza oleosa che si solidificò subito e che fuse, dopo cristallizzazione da alcool, a 105-106°.

([1]) Fra i lavori apparsi recentemente sulla sostituibilità dei gruppo nitrico nell'anello benzenico, ricordo quello di Ponzio: Gazz. chim. ital. *40*, II, 153 (1910); e quello di J. Kenner: Journ. of the chem. Society, 1914, p. 2717. Il Ponzio, invece della terminologia *mobilità* o *labilità* del nitrogruppo crede più conveniente adoperare la parola *reattività*; ma questo termine genera confusione fra la sostituibilità del nitregruppo e la proprietà di questo di dare prodotti di addizione di varia specie. Il lavoro di J. Kenner, abbastanza completo dal lato storico, non prende in considerazione l'ipotesi della costituzione del benzene di Körner, che chiarisce la reattività del nitrogruppo. A pag. 260-261 dello scritto citato, G. Körner così si esprime: « E' di certo facile a comprendere che il gruppo NO_2 esercita una maggiore influenza sugli atomi di cloro, bromo, ecc., qualora i rispettivi atomi di carbonio (e cioè quello saturante il gruppo NO_2 e quello contenente l'elemento alogeno o il gruppo OH, ecc.) siano fra loro direttamente connessi. E d'altra parte quindi non può recare meraviglia che quell'influenza si faccia assai più debole e forse apparisca appena sensibile, se i corrispondenti atomi di carbonio non stiano fra loro in diretta connessione, ma si trovino concatenati soltanto per effetto degli altri, anche ove del resto stessero fra loro più vicini che nel precedente caso ».

Dopo la preparazione del trinitrobenzene vicinale, fatta da Körner e Contardi [1], con punto di fusione a 127°,5 è da escludere che la sostanza da me ottenuta fosse quella cercata, o che almeno, col metodo seguito, si possa ottenere in uno stato puro e in quantità apprezzabile.

Altri tentativi feci riscaldando il trinitrotoluene β e anche l'acido 2:3:4-trinitrobenzoico con acido nitrico concentrato (1,52) a 210-220° per tre o quattro giorni; con tale trattamento dal nitroidrocarburo si ottiene l'acido, ma questo poi si decompone.

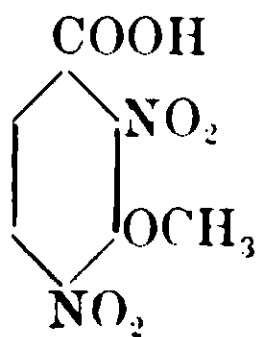
L'acido 3:4:6 trinitrobenzoico (gr. 0,4) mescolato con ossido di magnesio (gr. 0,6) e mantenuti per circa 10′ intorno a 200°, per estrazione con alcool, dopo raffreddamento, dette una sostanza in lamelle leggermente rossastre con punto di fusione a 61-62°, come il trinitrobenzene asimmetrico. Per ebollizione prolungata dell'acido con acqua acidulata con HCl questo prodotto non si ottiene in quantità apprezzabile.

Acido :

COOH

NO_2

OCH_3

NO_2

Gr. 5 dell'acido 2:3:4-trinitrobenzoico sciolti in 30 cc. di alcool metilico si trattarono con 10 cc. di potassa caustica (2 mol.) al 22 %. L'alcali reagisce subito con sviluppo di calore, mentre la soluzione diventa gialla e infine di un colore rosso-oscuro intenso. Dopo circa 15-20′ si separa una sostanza in aghetti giallognoli mentre la soluzione assume una colorazione leggermente verdastra. Si filtra e dall'alcool etilico cristallizza una polvere bianca. La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2510 di sostanza dettero gr. 0,0658 di KCl.

$C_8H_5O_7N_2K$ (280,16) K % Calcolato 13,95.

Trovato 13,43.

Gettando questo prodotto in acido cloridrico diluito si ha subito la separazione d'una sostanza che cristallizza da acqua bollente in aghetti bianchi i quali imbruniscono verso 235° e fondono a 240-241°.

[1] Rendiconti R. Accademia dei Lincei XXIII (V serie), II sem., pag. 464 (1914).

Cristallizzando il prodotto da acqua addizionata di pochissimo alcool esso si ottiene in lunghi aghi leggermente gialli.

La sostanza, seccata a 105° e analizzata ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,2166 di sostanza dettero cc. 21,5 di N (H = 742,t = 17°).

$C_8H_6O_7N_2$ (242,04) N °/₀ Calcolato 11,56.

Trovato 11,40.

E' solubile in alcool, etere, benzene, cloroformio, molto solubile in acetone e poco in etere di petrolio.

Con gli alcali a freddo non dà nessuna colorazione, a caldo si colora in giallo-chiaro.

Sale d'argento.

Si ottiene per l'aggiunta di nitrato d'argento (10 °/₀) a una soluzione acquosa dell'acido dinitrometossibenzoico. Cristallizza da acqua bollente in cubetti bianchi.

Gr. 0,1531 di sostanza seccata nel vuoto su acido solforico, dettero gr. 0,0469 di Ag.

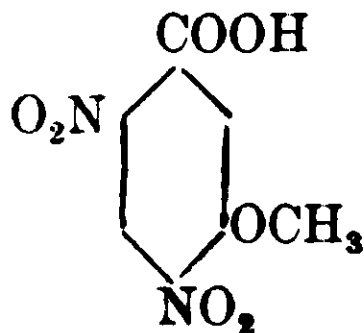
$C_8H_5O_7N_2Ag$ (348,92) — Ag °/₀ calcolato 30,95.

Trovato 30,63.

Acido:

COOH

O_2N — OCH_3

NO_2

Si ottiene dall'acido 3:4:6-trinitrobenzoico (con p. f. 194°) nel modo ora indicato per l'acido 2:4-dinitro-meta-metossibenzoico. La sostituzione del nitro-gruppo col metossile ha pure luogo facilmente e dopo poco tempo si ottiene il sale potassico dell'acido 4:6-dinitro-meta-metossibenzoico in lamelle gialle lucenti che cristallizzano da alcool etilico.

La sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

G. 0,3279 di sostanza dettero gr. 0,1040 di KCl.

$C_8H_5O_7N_2K$ (280,16) — K °/₀ Calcolato 13,95.

Trovato 13,21.

L'acido si ottiene gettando il sale potassico nell'acido cloridrico.

diluito. In tal modo si precipita una sostanza in aghetti bianchi che cristallizzata da acqua bollente fonde a 186-187°.

La sostanza, seccata a 105° fino a peso costante, ha dato all'analisi i seguenti risultati:

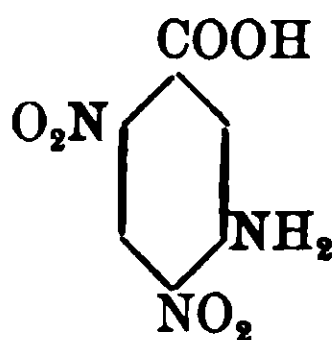
Gr. 0,1753 di sostanza dettero cc. 17,6 di N (H = 751, t = 18°).

$C_8H_6O_7N_2$ (242,04) N % Calcolato 11,56.

Trovato 11,63.

E' solubile in alcool, benzene, cloroformio, molto solubile in acetone e pochissimo in etere di petrolio.

Con gli alcali a caldo dà una leggera colorazione giallo-chiara.

Acido :

Gr. 10 dell'acido 3:4:6-trinitrobenzoico sciolti in 40 cc. di alcool etilico si saturano con una corrente di ammoniaca secca, agitando spesso. La soluzione diventa subito gialla e si separa una polvere gialla, che raccolta si fa cristallizzare poi da acqua. Per raffreddamento si separa quasi tutto il prodotto; la reazione è quantitativa.

La sostanza, analizzata dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico, ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,0895 di sostanza dettero cc. 17,2 di N (H = 753, t = 16°).

$C_7H_4O_6N_3.NH_4$ N % Calcolato 22,95.

Trovato 22,47.

Questo sale, disciolto in acqua e acidificato con HCl diluito, dà l'acido dinitroaminobenzoico che cristallizza da acqua in un conglomerato di aghetti gialli con splendore rossastro. Fonde a 270° con decomposizione.

Quest'acido seccato a 105° ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,1037 di sostanza dettero cc. 16,8 di N (H = 745, t = 16°).

$C_7H_5O_6N_3$ (227,04) N % Calcolato 18,5.

Trovato 18,75.

E' solubile in alcool e in acetone, poco in cloroformio, pochissimo in benzene ed etere di petrolio. Con gli alcali dà una colorazione rosso-vinosa intensa.

Sale d'argento.

Si ottiene nel modo più volte indicato e cristallizza da acqua in bellissimi aghi colorati in giallo-oro con una molecola di acqua di cristallizzazione. Da soluzioni acquose concentrate precipita il sale anidro in una polvere giallastra.

La sostanza cristallizzata in aghetti ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr 0,0568 di sostanza dettero gr. 0,0164 di Ag.

$C_7H_4O_6N_3Ag + H_2O$ (351,91) Ag $^0/_0$ Calcolato 30,67.

Trovato 30,63.

Sale potassico.

Aggiungendo alla soluzione in alcool metilico dell'acido dinitroaminobenzoico una mol. di KOH (22 $^0/_0$) si precipita una sostanza che cristallizza da alcool etilico in polvere minutissima giallo-chiara. E' molto solubile in acqua.

Seccata nel vuoto su acido solforico la sostanza ha dato i risultati seguenti:

Gr. 0,3420 di sostanza dettero gr. 0,0931 di KCl.

$C_7H_4O_6N_3K$ (265,17) K $^0/_0$ Calcolato 14,74

Trovato 14,27.

Azione dell'ammoniaca alcoolica sull'acido 2:3:4-trinitrobenzoico.

Gr. 5 dell'acido sciolti in 25 cc. di alcool etilico furono saturati con una corrente di ammoniaca secca; subito la soluzione divenne gialla, mentre poco dopo si precipitò una sostanza colorata in giallo intenso (gr. 4,2). Cristallizzata da alcool etilico dette aghi gialli, molto solubili in acqua, che fondono decomponendosi verso 240°.

Questa sostanza all'analisi ha dato i seguenti risultati, dopo essiccamento nel vuoto su acido solforico:

Gr. 0,1242 di sostanza dettero cc. 24,8 di N (H = 753, t = 19°).

$C_7H_4O_6N_3.NH_4$ N $^0/_0$ Calcolato 22,95.

Trovato 23,12.

Essa è il sale ammonico dell'acido 2:4-dinitro-3-aminobenzoico.

Dovendo abbandonare questo laboratorio, ho interrotto le ricerche su quest'ultimo acido, che però descriverò prossimamente.

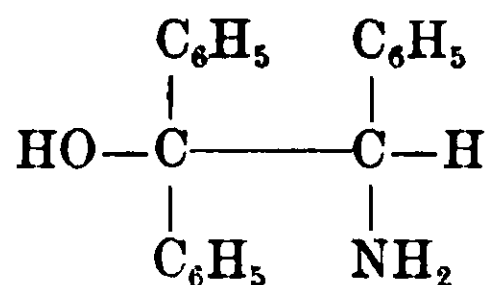
Milano — Labor. chimico della Società d'Incoraggiamento.

Sulla costituzione del trifenil-ammino-etil-alcool ottenuto per azione della luce

Nota di LYDIA MONTI

(Giunta il 10 febbraio 1915)

Nella Nota IX (1) *Sintesi in chimica organica per mezzo della luce* il prof. Paternò descrisse un composto della formula $C_{20}H_{19}ON$ che ottenne per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e benzilammina. Per analogia con altre simili reazioni, ammise allora che questo composto si fosse formato per condensazione enolica fra il gruppo CO del benzofenone e il gruppo CH_2 della benzilammina, e che avesse la costituzione di trifenil-ammino-etil-alcool:

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & C_6H_5 \\ & | & | \\ HO- & C & \text{———} C-H \\ & | & | \\ & C_6H_5 & NH_2 \end{array}$$

Siccome prima di allora questa sostanza non era stata ottenuta per altra via, non era inutile cercare di dimostrarne la costituzione. Perciò il prof. Paternò mi dette un campione di tale sostanza perchè cercassi di trasformarla in qualche corpo noto. La via migliore mi sembrò la eliminazione dell'azoto per mezzo dell'acido nitroso, perchè in tal modo avrebbe dovuto ottenersi il trifenil-glicol di Gardeur (2) o qualche suo prodotto di trasformazione che fosse conosciuto.

Gr. 2 di sostanza si disciolgono in circa 25 cc. di acido acetico: se alla soluzione raffreddata si aggiungono circa 2 gr. di nitrito sodico sciolto in poca acqua, subito si svolgono bollicine gassose. Il miscuglio limpido di color giallo chiaro si fa bollire finchè non si vedono più vapori nitrosi; poi si aggiunge acqua e si lascia raffreddare: si deposita una sostanza bianco-giallastra voluminosa che si fa cristallizzare più volte da alcool bollente.

La sostanza così purificata si presenta allora in aghetti bianchi fusibili a 134-136°.

La sostanza seccata a 100° fino a peso costante dette all'analisi i seguenti risultati:

(1) Gazz. Ch. It., *44* (1) 247 (1914).
(2) Gardeur, Bl. de l'Acad. Belgique (3) *54*, 92 (1897)

Sostanza gr. 0,2730; CO_2 gr. 0,8775; H_2O gr. 0,1468

Donde °/₀	Trovato	C	87,66	H	5,90
$C_{20}H_{16}O$	Calcolato	C	88,23	H	5,88

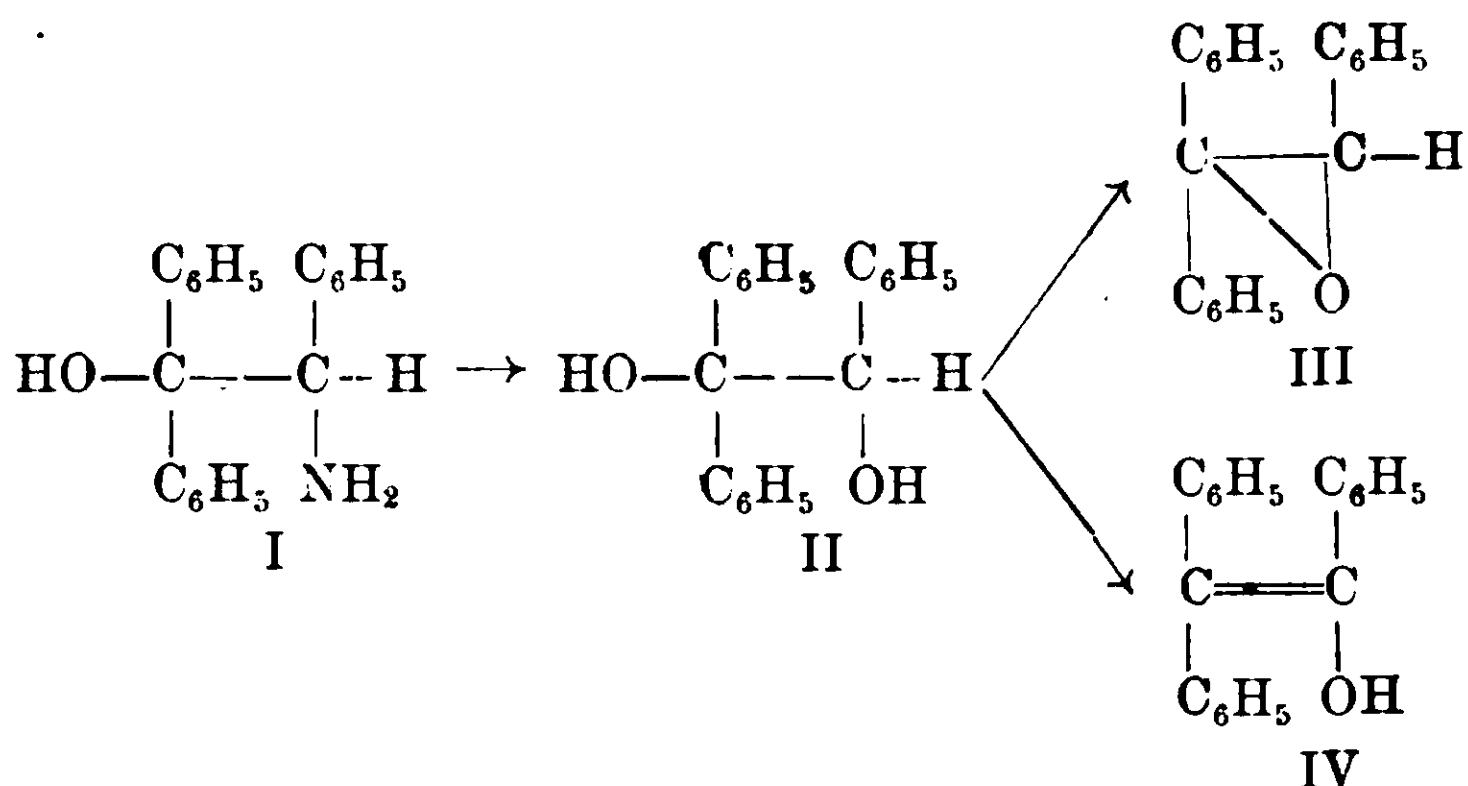
Questa sostanza in tutte le sue proprietà è identica a quel prodotto di disidratazione del trifenil-glicol ottenuto allo stato impuro da Klingermann [1] e studiato poi da Delacre [2], da Collet [3] e da Biltz [4].

Il prof. Paternò e Forlì-Forti [5] l'ottennero pure riscaldando con alcool in tubi chiusi a 200° il monoacetato del trifenil-glicol, preparato per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone ed acetato di benzile.

Ho potuto confermare che la sostanza da me preparata è veramente identica a tale prodotto di disidratazione del trifenil-glicol, facendone, col metodo descritto da Biltz, l'acetil-derivato, per riscaldamento con anidride acetica ed acetato sodico. Ho ottenuto così un prodotto, che cristallizzato da acido acetico diluito, fonde a 101-103°, identico a quello descritto da Biltz e identico a quello che il prof. Paternò aveva preparato dal monoacetato del trifenil-glicol riscaldandolo con cloruro di acetile in presenza di acido acetico.

La formazione di questo prodotto di disidratazione del trifenil-glicol sta a dimostrare che veramente la benzilammina per azione della luce reagisce col benzofenone in maniera analoga a quella con cui reagiscono l'alcool benzilico e l'acetato di benzile. Il gruppo CH_2 della benzilammina reagisce cioè col CO del benzofenone dando luogo ad una condensazione enolica. Soltando ammettendo la formula (I) per il composto che si ottiene dalla benzilammina e benzofenone, si può spiegare la formazione, da me osservata, del trifenil-glicol (II) e per esso del suo prodotto di disidratazione, sia esso da considerarsi come ossido di trifenil-etilene (III), sia come trifenil-vinil-alcool (IV) (probabilmente, come fece notare il prof. Paternò, si tratta di un caso di tautomeria)

(1) Klingermann A., *275*, 88 (1893).
(2) Delacre, Bl. (3) *15*, 889 (1896).
(3) Collet, Bl. (3) *15*, 22 (1896).
(4) Biltz, B. *26*, 1957 (1893) e A. *296*, 242 (1897).
(5) Paternò e Forlì-Forti, Gazz. Ch. It.. *40* (2) 332 (1910).

$$\underset{\text{I}}{\mathrm{HO{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{NH_2}{|}}{C}}{-}H}} \rightarrow \underset{\text{II}}{\mathrm{HO{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}{-}\overset{\overset{C_6H_5}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}{-}H}} \begin{array}{l} \nearrow \underset{\text{III}}{\mathrm{(C_6H_5)_2C{-}CH(C_6H_5)\ (\text{ponte } O)}} \\ \searrow \underset{\text{IV}}{\mathrm{(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)OH}} \end{array}$$

In successivi trattamenti della sostanza con nitrito sodico, ho provato a variare le condizioni di esperienza. facendo la reazione in presenza di acido acetico più o meno diluito, aggiungendo o no qualche goccia di acido solforico e facendo bollire più o meno a lungo. Ho sempre ottenuto la medesima sostanza fusibile a 134-136°; solo qualche volta ho potuto isolare dei prodotti secondarii della reazione, ma in quantità così piccola da essere insufficiente per l'analisi.

Così potei separare un prodotto che, cristallizzato da molto alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi piccolissimi che fondono a 217-219°; forse è identico al mono-acetil-derivato del trifenil-glicol ottenuto dal prof. Paternò, per azione della luce sul miscuglio di benzofenone e acetato di benzile.

Altre volte ho potuto isolare una sostanza che cristallizza pure dall'alcool in magnifici aghetti bianchi splendenti che fondono a 232-233°; nell'insieme dei suoi caratteri sembra identica all'idrocarburo fusibile a 233° descritto da Biltz.

Ma non ho creduto necessario di continuare lo studio di questi prodotti secondarli, che nessun nuovo contributo avrebbero portato al problema che ho risolto con la identificazione della sostanza fusibile a 134-136°, tanto più che, colle esperienze sopra descritte, ho finito tutto il prodotto che avevo a disposizione e per averne dell'altro avrei dovuto aspettare molto tempo.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

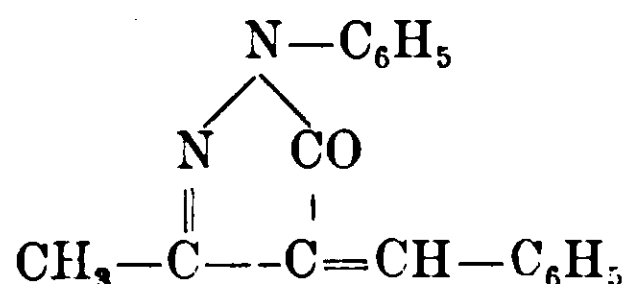
Ossidazioni spontanee in presenza di aldeidi.

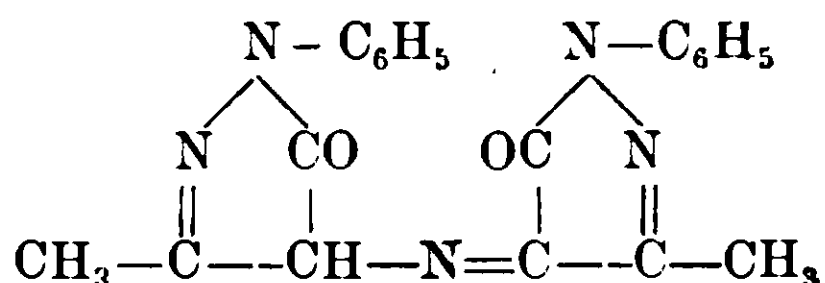
Nota di MARIO BETTI.

Trasformazione del benzal-fenil-isossazolone nell'acido difenil-isossazol-carbonico.

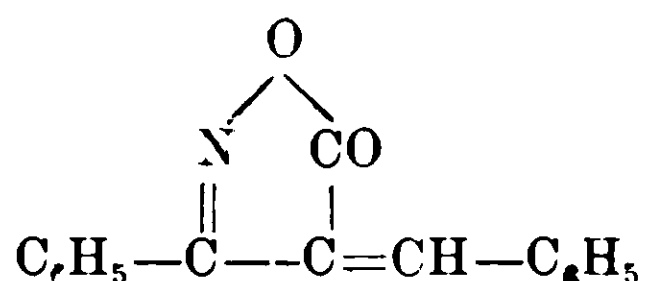
(Giunta il 10 Febbraio 1915).

Come fu dimostrato con precedenti ricerche (1), il benzal-metil-fenil-pirazolone:

```
         N—C6H5
        /  \
       N    CO
       ||   |
 CH3—C——C=CH—C6H5
```

in soluzione ammoniacale ed in presenza dell'ossigeno atmosferico fornisce per ossidazione spontanea acido rubazonico:

```
       N - C6H5        N—C6H5
      /  \            /  \
     N    CO        OC    N
     ||   |          |    ||
CH3—C——CH—N=C——C—CH3
```

il cui sale ammonico impartisce al liquido una intensa colorazione purpurea. Questa ossidazione è favorita dalla benzaldeide che si distacca dal pirazolone e che agisce come catalizzatore.

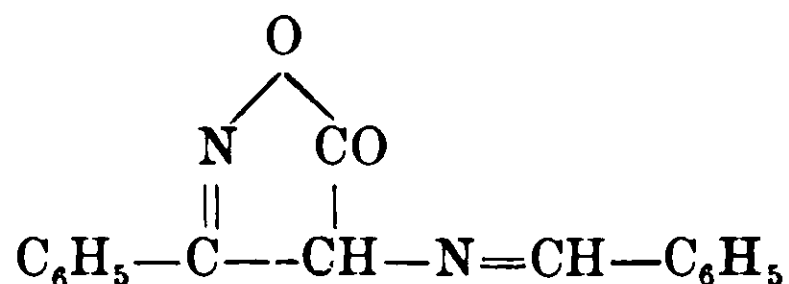
La ben nota analogia dei composti ossazolonici con quelli pirazolonici indusse ad estendere anche ad essi queste ricerche ed a studiare il comportamento del benzal-fenil-isossazolone:

```
          O
         /  \
        N    CO
        ||   |
 C6H5—C——C=CH—C6H5
```

sciolto in alcool ammoniacale.

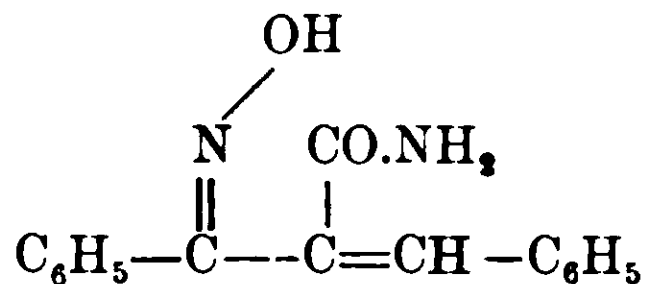
Ma la reazione procede, in questo caso, in modo del tutto diverso dal precedente ed è necessario aggiungere al liquido un po' di benzaldeide libera perchè essa si compia sollecitamente e con buon rendimento.

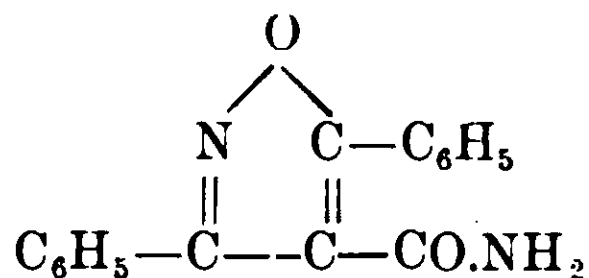
(1) Gazz. Chim. Ital., *36*, II, p. 427. — Ibid. *37*, II, p. 91.

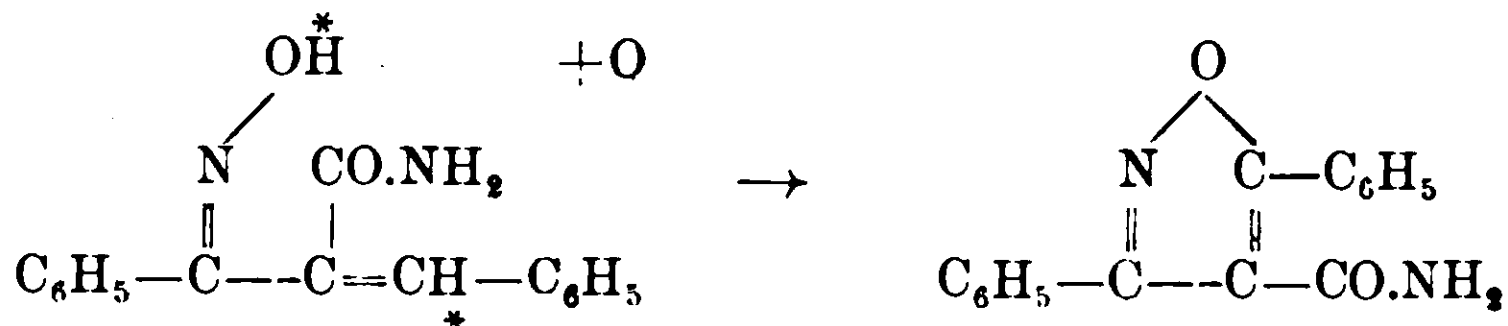
Il composto che si forma, non colorato e di reazione neutra, contiene ancora il residuo aromatico dell'aldeide e, stechiometricamente, corrisponderebbe anche alla struttura seguente:

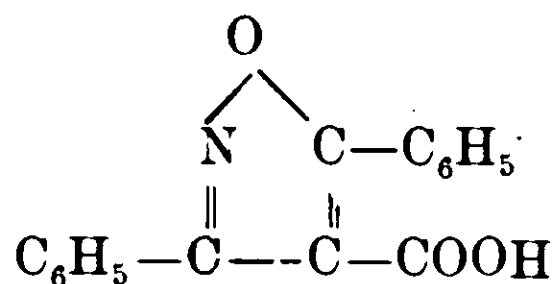
$$\begin{array}{lcccl} & & O & & \\ & N & & CO & \\ & \| & & | & \\ C_6H_5- & C & - & CH & -N{=}CH-C_6H_5 \end{array}$$

che ricorda l'aggruppamento tipico dell'acido rubazonico.

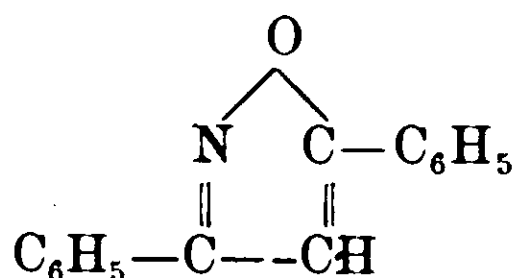
Ma le sue proprietà sono completamente in disaccordo con questa formula di struttura poichè il composto è una amide. Ora nelle con dizioni della reazione una amide che può facilmente formarsi per apertura dell'anidride ossazolonica sotto l'azione dell'ammoniaca alcoolica è la seguente:

$$\begin{array}{lcccl} & & OH & & \\ & N & & CO.NH_2 & \\ & \| & & | & \\ C_6H_5- & C & - & C & {=}CH-C_6H_5 \end{array}$$

Però il composto ottenuto non dà all'analisi valori corrispondenti a $C_{16}H_{14}O_2N_2$, ma sibbene a $C_{16}H_{12}O_2N_2$, contiene cioè due atomi di idrogeno di meno dell'amide ora scritta. L'unica formula possibile per esso rimane quindi la seguente:

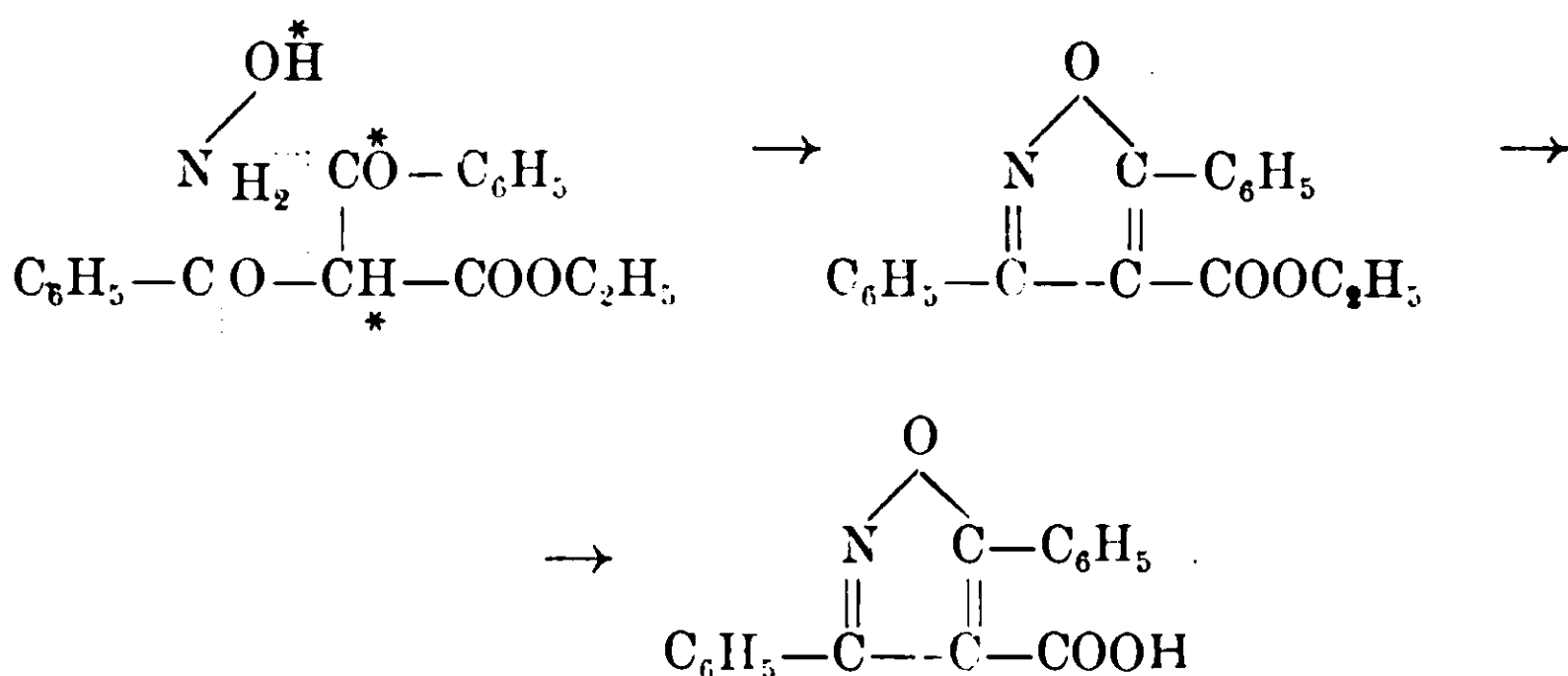
$$\begin{array}{lcccl} & & O & & \\ & N & & C-C_6H_5 & \\ & \| & & \| & \\ C_6H_5- & C & - & C & -CO.NH_2 \end{array}$$

e la sua formazione dal composto amidico più ricco in idrogeno si può spiegare mediante un processo di ossidazione atmosferica favorito dalla benzaldeide e rappresentabile collo schema:

$$\begin{array}{lcccl} & & \overset{*}{OH} & & +O \\ & N & & CO.NH_2 & \\ & \| & & | & \\ C_6H_5- & C & - & C & {=}\underset{*}{CH}-C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lcccl} & & O & & \\ & N & & C-C_6H_5 & \\ & \| & & \| & \\ C_6H_5- & C & - & C & -CO.NH_2 \end{array}$$

La formula di struttura di questa amide fu confermata trasformandola nell'acido carbossilico libero (acido difenil-isossazol-carbonico)

```
      O
     / \
    N   C—C6H5
    ||  ||
C6H5—C——C—COOH
```

dal quale, per eliminazione di CO_2 mediante soprariscaldamento, si ebbe il difenil-isossazolo:

```
      O
     / \
    N   C—C6H5
    ||  ||
C6H5—C——CH
```

già noto e preparato da Goldschmidt [1] per azione dell'idrossilamina sull'α-β-dicloro-benzal-acetofenone, e poi anche da altri in altro modo.

Non volendo basare essenzialmente sopra una reazione pirogenica la dimostrazione della struttura dell'acido difenil-isossazol-carbonico sopra ricordato, ne fu infine sperimentata la sintesi anche per altra via e cioè secondo una reazione analoga a quella indicata da Claisen [2] per la preparazione dell'acido dimetil-isossazol-carbonico, (azione dell'idrossilamina sull'etere diacetil-acetico). Ed infatti trattando con idrossilamina l'etere dibenzoil-acetico e saponificando poi l'etere ossazolico in tal modo formatosi si ebbe, secondo lo schema seguente:

```
    OH*                                 O
   /                                   / \
  N H2   CO* — C6H5       →           N   C—C6H5          →
          |                           ||  ||
C6H5—C O—CH—COOC2H5              C6H5—C——C—COOC2H5
          *

                 O
                / \
      →        N   C—C6H5
               ||  ||
          C6H5—C——C—COOH
```

un acido difenil-isossazol-carbonico affatto identico con quello ottenuto dall'ossidazione del benzal-fenil-isossazolone, ciò che porta una ulteriore rigorosa conferma alla interpretazione adottata.

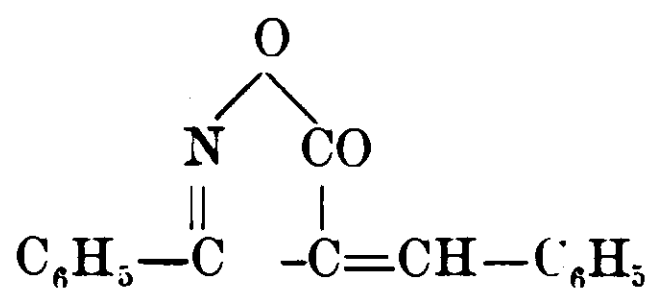
(1) Berichte, *28*. 2540 (1895).
(2) Lieb. Ann. d. Chem., *277*, 173 (1893).

Questa nuova sintesi di derivati iso-ossazolici è un esempio elegante di formazione di nucleo eterociclico in seguito ad ossidazione spontanea in presenza di benzaldeide e di ammoniaca. Altre ricerche, sulle quali sarà riferito fra breve, mostrano che questa reazione è generale perchè si compie anche con altri derivati isossazolonici.

Essa può venire posta in relazione con altre importanti sintesi di derivati etero-ciclici che avvengono mediante eliminazione di idrogeno, come per esempio quella dei derivati piridinici secondo R. Michael [1], che si compie pure coll'intervento di aldeidi e di ammoniaca. Anche sul meccanismo di tali sintesi viene dalle presenti ricerche ad esser portata una luce maggiore.

Ossidazione del benzal-fenil-isossazolone.

Benzal-fenil-isossazolone.

```
            O
           / \
          N   CO
          ||  |
$C_6H_5$—C   -C=CH—$C_6H_5$
```

Gr. 20 di fenil-isossazolone, preparato per azione del cloridrato di idrossilamina sull'etere benzoilacetico [2], si sciolgono all'ebollizione in circa 200 cm.^{3} di alcool a 95^0 ed alla soluzione bollente si aggiunge la benzaldeide in leggero eccesso: il liquido, coloritòsi in giallo citrino, si fa bollire ancora per qualche minuto. Col raffreddamento cristallizzano delle foglie madreperlacee di color giallo vivo, fusibili a 190-191^0, già quasi del tutto pure, che cristallizzate ancora una volta dall'alcool si sottopongono all'analisi. Il rendimento è quasi il teorico.

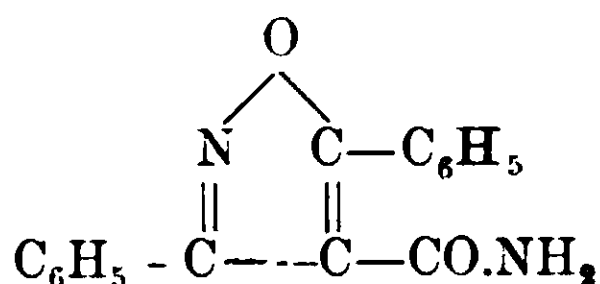
Analisi. Sostanza gr. 0,2164; CO_2 gr. 0,6134; H_2O gr. 0,0917.

Trovato $^0/_0$: C 77,30; H 4,71.

Calcolato per $C_{16}H_{11}O_2N$: C 77,11; H 4,42.

(1) Berichte, *18,* 2020 (1885).
(2) Ber., *24,* 502 (1891).

Amide dell'acido difenil-isossazolcarbonico.

```
            O
           / \
          N   C—C6H5
          ||  ||
  C6H5 - C----C—CO.NH2
```

Il composto precedente si scioglie a freddo in poco alcool ammoniacale, alla soluzione limpida giallastra si aggiunge un po' di benzaldeide e si scalda poi per un'ora a ricadere a bagno-maria. Il liquido, coloritosi intensamente in rosso aranciato, si concentra fino a piccolo volume, si raffredda con acqua e si rende subito di nuovo leggermente ammoniacale. Lasciato a sè per qualche giorno in boccia incompletamente chiusa dà luogo ad un'abbondante cristallizzazione di fogliette lucenti, appena colorate in roseo, o di prismi massicci pure rosei che si separano e si lavano con alcool. Il filtrato, insieme coll'alcool di lavaggio, si concentra di nuovo fortemente. si raffredda, si rende ammoniacale e col riposo fornisce nuova quantità di prodotto. Ripetendo diverse volte questa operazione si raccoglie infine una buona quantità di sostanza e cioè intorno al 70-75 $^0/_0$ della quantità teorica ([1]).

Il composto si scioglie pochissimo nell'acqua anche bollente e la soluzione è neutra; è solubile, ma non molto, nell'alcool dal quale col raffreddamento si depone in grossi cristalli cubici o prismatici, lucentissimi, di leggero color paglierino, che fondono a 229–230^0 imbrunendo. E' insolubile a freddo nelle soluzioni degli alcali caustici; scaldando passa in soluzione svolgendo abbondantemente ammoniaca.

Il composto cristallizzato dall'alcool, polverizzato ed essiccato in stufa a 100^0 si analizza.

Sostanza gr. 0.3608; CO_2 gr. 0.9673; H_2O gr. 0,1485

» » 0,3123; CO_2 » 0,8311; H_2O » 0,1310.

» » 0,2873; Azoto secco a 25^0 e 760 mm. cm.^{3} 25,7.

Trovato $^0/_0$: C 73,12 — 72,58 H 4,57 — 4.66 N 10,25

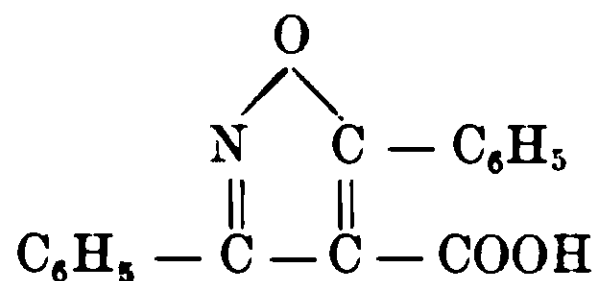
Calcolato per $C_{16}H_{12}O_2N_2$: C 72,73 H 4,54 N 10,60

Per la formula con due atomi di idrogeno di più, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, si calcola 5,26 $^0/_0$ di H.

([1]) Le ultime frazioni di prodotto che si ricavano sono frammiste a piccola quantità di ossalato ammonico.

Concentrando le acque madri alcooliche provenienti dalla purificazione del precedente composto greggio si osservano frammisti ad una cristallizzazione identica alla precedente alcuni cristalletti prismatici di color rosso cupo che però fra 160° e 180° assumono anche essi un color paglierino e fondono poi a 229-230° come il rimanente prodotto. Nella soda caustica si sciolgono a caldo svolgendo ammoniaca. Non si poterono fare altri saggi per la quantità estremamente esigua di questo prodotto secondario.

Acido difenil-isossazolcarbonico.

```
          O
         / \
        N   C — C6H5
        ||  ||
C6H5 — C — C — COOH
```

Gr. 4. dell'amide precedentemente descritta scaldati con soda caustica piuttosto concentrata si sciolgono in un liquido di color giallo paglierino che si fa bollire finchè non si ha più sviluppo di ammoniaca. Il liquido tiepido si filtra e di solito col raffreddamento cristallizza il sale sodico in foglie madreperlacee o in grandi cristalli tabulari, che si ridisciolgono allungando con acqua. Questa soluzione acidificata con acido cloridrico diluito dà un precipitato di fiocchi cristallini appena rosei che si raccolgono su filtro e si spremono alla tromba.

Il composto è pochissimo solubile nell'acqua, anche facendo bollire a lungo: questa assume però reazione acida. Si scioglie a caldo nell'acido acetico glaciale, è pochissimo solubile nel benzene anche bollente. Dall'alcool acquoso bollente cristallizza col raffreddamento in piccoli cubi o romboedri bianchi, lucenti che a 233° fondono in un liquido incoloro.

Analisi. Sostanza gr. 0,2110; CO_2 gr. 0,5614; H_2O gr. 0,0826.

Trovato %: C 72,56; H 4,35.

Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$: C 72,45; H 4,15

Dalle acque madri di questo acido si ottiene in quantità troppo piccola per farne lo studio completo un prodotto secondario cristallizzato in aghetti rosei o di color giallo paglierino fusibili a 153°.

Sale sodico. Il sale sodico, che spesso cristallizza durante la preparazione dell'acido dall'amide, come è stato accennato sopra, si purifica per cristallizzazione dall'acqua calda, nella quale si scioglie

molto tacilmente dando un liquido di color giallo-citrino a caldo e quasi incoloro a freddo. La soluzione, perfettamente neutra al tornasole, col riposo fornisce dei prismi appiattiti, trasparenti, lunghi anche un centimetro, di un color roseo delicato. Mantenuti nel vuoto su acido solforico perdono un po' il loro colore e divengono opachi. Si essiccano in stufa a 80° e si analizzano:

Sostanza gr. 0,2060; Na_2SO_4 gr. 0,0496.

Trovato °/₀: Na 7,81.

Calcolato per $C_{16}H_{10}O_3NNa$: Na 8.01;

La soluzione acquosa del sale sodico cristallizza per aggiunta di soluzione concentrata di soda caustica e anche di potassa e dà colle soluzioni di:

Nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso quasi insolubile all'ebollizione: solubile nell'ammoniaca;

Cloruro di bario un precipitato bianco polverulento che si scioglie a caldo e riprecipita col raffreddamento;

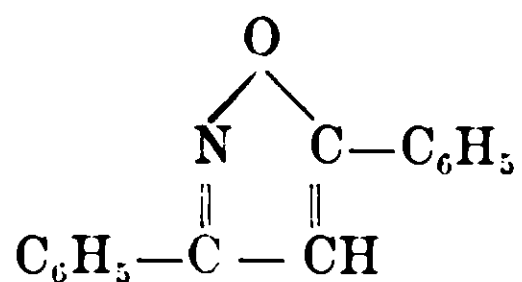
Solfato di rame un precipitato polverulento di color giallo solfo che all'ebollizione non si scioglie nè subisce alcuna apparente modificazione;

Cloruro mercurico un debole inalbamento;

Acetato di piombo un precipitato bianco fioccoso che a caldo si scioglie e riprecipita a freddo;

Cloruro ferrico, anche in soluzione molto diluita, un precipitato fioccoso di color fegato, che all'ebollizione non si altera.

Difenil-isossazolo.

```
          O
         / \
        N   C—C6H5
        ||  ||
 C6H5—C — CH
```

Mentre gli acidi carbossilici di altri nuclei azotati per soprariscaldamento si decompongono assai nettamente in anidride carbonica e nel derivato decarbossilato, l'acido difenil-isossazol-carbonico per azione del calore subisce in parte una decomposizione profonda accompagnata dalla formazione di prodotti bruni resinosi e fornisce assai piccola quantità di difenil-isossazolo [1].

[1] Ciò si verifica del resto anche per acidi dialchil- o diaril-isossazol-β-carbonici. Cfr. Claisen, Ber. *24*, 3909 (1891) e *42*, 60 in nota (1909).

Gr. 0,5 di acido difenil-isossazol-carbonico si riscaldano lentamente in bagno di acido solforico in un palloncino da distillazione piccolissimo. A temperatura di poco superiore ai 233° (punto di fusione dell'acido) incomincia uno sviluppo assai regolare di anidride carbonica seguito ben presto dalla formazione di vapori giallastri che si ricondensano in un liquido oleoso che col raffreddamento si solidifica in una massa brunastra. Si riprende questa con alcool, si macina finamente e si fa bollire. Il liquido alcoolico bollente si filtra ed il filtrato, per raffreddamento, fornisce dei cristalletti rombici un po' colorati in giallo brunastro fusibili a 140-141°. Data la esigua quantità del prodotto non fu ulteriormente purificato.

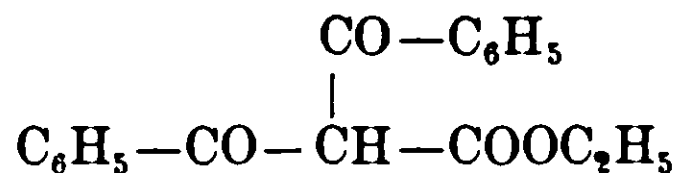
Analisi. Sostanza gr. 0,2041 ; CO_2 gr. 0,6035 ; H_2O gr. 0,0906.

Trovato $^0/_0$: C 80,64 ; H 4,93.

Calcolato per $C_{15}H_{11}ON$: C 81,45 ; H 4,98.

Siatesi dell'acido difenil-isossazolcarbonlco per mezzo dell'etere dibeazoll-acetico.

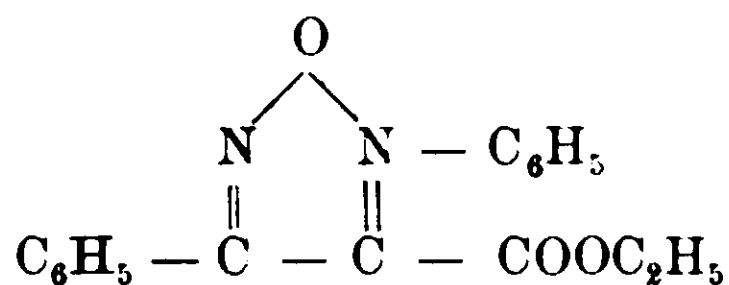
Etere dibenzoil-acetico.

$$\begin{array}{c} \qquad\qquad CO-C_6H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5-CO-CH-COOC_2H_5 \end{array}$$

L'etere dibenzoilacetico fu preparato dapprima secondo il metodo descritto nella letteratura [1], cioè trattando con cloruro di benzoile l'etere sodio-benzoilacetico sospeso in etere etilico. In seguito fu riconosciuto che si può ottenere con soddisfacente rendimento e più rapidamente col metodo di Schotten-Baumann.

All'etere benzoilacetico in parte sciolto ed in parte emulsionato colla soda caustica diluita si aggiunge a poco per volta del cloruro di benzoile e si sbatte energicamente. Quando la reazione del liquido è divenuta soltanto debolmente alcalina o neutra, allora si raccoglie su filtro la massa solida intanto formatasi, si lava con acqua, si spreme e si cristallizza. Dall'alcool a 95° bollente si ottiene in mammelloncini bianchissimi fusibili a 110° che sono etere dibenzoilacetico puro.

(1) Berichte, *16*, 2133, (1883).

Etere difenil-isossazol-carbonico

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & N & & N & - C_6H_5 \\
 & \| & & \| & \\
C_6H_5 - & C & - & C & - COOC_2H_5
\end{array}
$$

Secondo precedenti sperimentatori l'etere dibenzoilacetico trattato con idrossilamina si trasforma in fenil-isossazolone. Questa trasformazione avviene difatti molto facilmente e soltanto agendo con molta precauzione si riesce in parte ad impedirla.

Gr. 12 di etere dibenzoilacetico si sciolgono a dolce calore in 110 gr. di acido acetico glaciale ed alla soluzione tiepida si aggiungono quantità corrispondenti di cloridrato di idrossilamina e di acetato sodico cristallizzato sciolti in 5 cm^3 di acqua calda. Si agita fortemente e si scalda per qualche ora non oltre i 60°. Dopo 12 ore di riposo la soluzione acetica si versa in molta acqua contenente dei pezzetti di ghiaccio. Precipita una massa di fiocchi semi-cristallini giallastri che si raccolgono su filtro, si lavano con acqua e si spremono alla tromba.

Le acque di lavaggio trascinano piccole quantità di una sostanza oleosa che all'odore ricorda l'acetofenone e che difatti fornisce un fenilidrazone fusibile a 104-105°°.

Il prodotto raccolto sul filtro è un miscuglio di fenil-isossazolone e di etere isossazolcarbonico: si macina a lungo finamente con soluzione diluita fredda di carbonato sodico che scioglie il fenil-isossazolone. Si filtra: la parte indisciolta si lava con acqua sul filtro fino a reazione neutra (etere difenil-isossazolcarbonico greggio, fusibile verso 50° — gr. 6,50). Il filtrato, acidificato leggermente con acido cloridrico diluito, fornisce un precipitato fioccoso che si lava, si spreme, ed essiccato pesa gr. 1,65 (fenilisossazolone greggio).

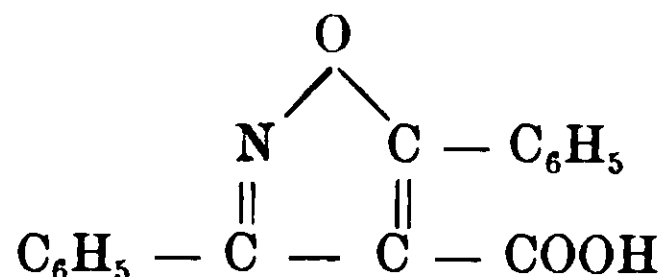
L'etere difenil-isossazolcarbonico greggio si cristallizza dall'alcool acquoso caldo, dal quale per raffreddamento si separa in grossi prismi brillanti, molto rifrangenti, fusibili a 51-52° che dopo polverizzati e mantenuti nel vuoto su acido solforico si analizzano:

Sostanza gr. 0,2316; CO_2 gr. 0,6284; H_2O gr. 0,1130.

Trovato %: C 74,00; H 5,42.

Calcolato per $C_{18}H_{15}O_3N$: C 73,72; H 5,12.

Acido difenil-isossazolcarbonico.

```
            O
          /   \
        N       C — C6H5
        ||      ||
C6H5 — C  —   C — COOH
```

Gr. 4,50 dell'etere ora descritto si fanno bollire per mezz'ora a ricadere con una soluzione non troppo diluita di soda caustica, nella quale si sciolgono dando un liquido di color paglierino. Questo si filtra tiepido e si lascia in riposo per 12 ore. Cristallizza una piccola quantità di sale sodico. Il liquido filtrato, acidificato con acido cloridrico diluito dà un precipitato fioccoso di color paglierino o leggermente roseo.

Questo composto è perfettamente identico coll'acido ottenuto per mezzo del benzal-fenil-isossazolone e ne presenta tutte le proprietà fisiche e chimiche: aspetto, solubilità, forma cristallina ecc. fonde come quello a 233° in un liquido incoloro. Se si fa un miscuglio intimo e finamente polverizzato dagli acidi provenienti dalle due diverse sintesi, fonde anch'esso a 233°.

Analisi.

Sostanza gr. 0,1321; CO_2 gr. 0,3492; H_2O gr. 0,0527.

Trovato %: C 72,10; H 4,43.

Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$: C 72,45; H 4,15.

Anche la soluzione del sale sodico, gialla a caldo, quasi incolora a freddo, presenta tutte le altre particolarità e tutte le reazioni presentate dal sale sodico dell'acido derivante dall'amide.

Sulle ossime dell'α-naftil-fenil-chetone.

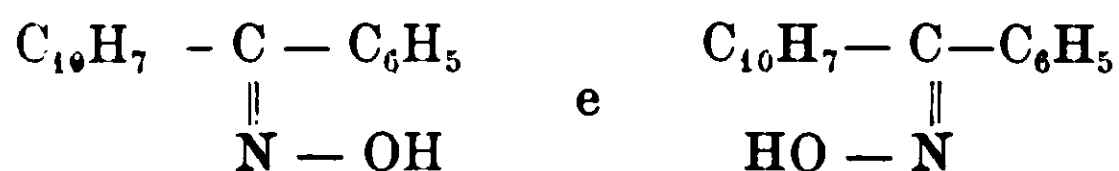
Nota di MARIO BETTI e PASQUALE POCCIANTI.

(Giunta il 10 febbraio 1915)

L'α-naftil-fenil-chetone:

$$C_{10}H_7 - CO - C_6H_5 ,$$

chetone asimmetrico, fa prevedere la possibilità di due ossime stereoisomeriche:

$$\begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Nella letteratura si trova menzione di un'ossima oleosa, di colore giallastro, preparata da Spiegler nel 1884 ([1]) per azione del cloridrato di idrossilamina sul naftil-fenil-chetone in soluzione alcoolica bollente. La formazione di questa ossima non è stata confermata dai successivi sperimentatori. Infatti, qualche anno più tardi Kegel ([2]) riscaldando a 100–110° il chetone con cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica ottenne invece un' ossima cristallizzabile in ciuffi bianchi fusibili a 140-142°. Nel 1908 Caille ([3]) descrisse poi un'ossima cristallizzata in aghi bianchi, setacei, fusibile a 73°, ottenuta per azione dell'idrossilamina sul chetone in presenza di cloruro di zinco.

L'azione dell' idrossilamina sul naftil-fenil-chetone avviene con una certa difficoltà: forse i due gruppi naftilico e fenilico, per impedimento sterico, ostacolano la reazione della base col gruppo carbonilico, come talvolta accade in altri casi simili ([4]). Questa difficoltà fu del resto rilevata già da altri sperimentatori e per es. da Rousset, che non riuscì ad ottenere l'ossima dell'α-naftil-fenil-chetone, e poi anche da Caille (loc. cit.), che potè prepararla soltanto in condizioni speciali.

([1]) Monatshefte, *5,* 200; Ber. *17,* I, 810 (1884).

([2]) Annalen, *247,* 181; Ber. *21,* III, R. 723 (1888).

([3]) Bull. Soc. Chim. [4], III, 916 (1908).

([4]) Cfr. Claus e Stiebel, Ber. *20,* 3101 (1887). — Beckmann, Ann. *252* 14 (1889) — Hantzsch, Ber. *23,* 2772 (1890). — V. Meyer, ed altri.
Feith e Davies (Ber. *24,* 3546 (1891), hanno trovato che a temperatura relativamente bassa l'acetomesitilene non reagisce coll'idrossilamina, ma con più forte riscaldamento si forma un composto che però non è l'ossima ma è il prodotto corrispondente alla trasposizione di Beckmann.

Per azione dell' idrossilamina sull'α-naftil-fenil-chetone, variando opportunamente le condizioni della reazione, come sarà esposto dettagliatamente più avanti, abbiamo potuto ottenere due composti isomerici, verosimilmente due ossime stereoisomeriche, fusibili l'una a 127°, l'altra a 161°, delle quali la prima si trasforma nella seconda. Il miscuglio di questi due composti fonde a circa 140-145° e corrisponde probabilmente all'ossima descritta da Kegel. Non ci fu invece possibile di ottenere l'ossima fusibile a 73° descritta da Caille, ma nelle condizioni da lui indicate riottenemmo chetone inalterato (f. 73-74°): in condizioni soltanto di poco diverse da quelle ottenemmo un miscuglio dei due composti fusibili rispettivamente a 127° ed a 161°.

α-Naftil-fenil-chetone. $C_{10}H_7—CO—C_6H_5$. — Per la preparazione del chetone fu seguito il metodo proposto da Grucarevic e Merz [1], consistente nel far bollire a ricadere per 3 o 4 ore gr. 100 di naftalina e gr. 80 di cloruro di benzoile, insieme con un piccolo pezzetto di zinco [2]. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico il prodotto si distilla a fiamma diretta. L'olio giallo denso che si raccoglie viene trattato con etere e con un po' di alcool e dopo qualche giorno di riposo per evaporazione parziale del solvente fornisce un'abbondante cristallizzazione di prismi massicci lucenti, costituita per la massima parte di α-chetone. Il β-chetone, che per quanto in proporzione minore si forma insieme con questo, rimane nelle acque madri e si può ricavare ulteriormente [3].

L'α-cbetone si cristallizza dall'alcool e puro fonde a 75°,5 (il chetone β fonde a 82°).

Azione dell'idrossilamina sull'α-naftil-fenil-chetone. — Si ottiene generalmente un prodotto misto, di punto di fusione non netto, che cristallizzato ripetutamente dall'alcool fornisce un composto di punto

(1) Ber. *6*, 1288 (1878).

(2) Invece dello zinco può servire come catalizzatore anche una traccia di anidride fosforica, come ha recentemente trovato H. Lecher. (Ber. *46*, 2664 (1913).

(3) Per separare i due chetoni α e β, Rousset (Bull. Soc. Chim. [3]. 15, 71) consiglia di trattare la soluzione benzenica del prodotto greggio con acido picrico: precipita soltanto il chetone β.

α Naftil, fenilchetone puro, esente da composto β, si può ottenere secondo G. Beddelien (Ber. *46*, 2718 (1918) facendo agire il cloruro dell'acido α naftoico sul benzolo in soluzione nel solfuro di carbonio ed in presenza di cloruro d'alluminio.

di fusione costante e di aspetto uniforme. A seconda delle condizioni della preparazione questo composto corrisponde o all'isomero 127° o a quello 161°. Se si fa agire l'idrossilamina messa in libertà dal suo cloridrato per mezzo dell'alcali, si forma prevalentemente l'isomerico 127°, se si fa agire il cloridrato di idrossilamina, senza aggiunta di alcali, si ha invece in maggiore proporzione il composto fusibile a 161°.

Composto fusibile a 127°. — Si ottiene quasi esclusivamente operando nelle condizioni seguenti. A 5 gr. di chetone disciolti in 25 cc. di alcool ordinario si aggiungono 2 gr. di cloridrato di idrossilamina e 6 cc. di idrato sodico al 20 %. Si scalda in autoclave a 130-140° per circa 8 ore, dopo di che il liquido si versa in una bevuta, vi si aggiunge il poco alcool di lavaggio del recipiente dell'autoclave, e si tratta tutto con acqua fino ad incipiente intorbidamento. Col riposo si forma un deposito cristallino che greggio si liquefà verso i 125° ma diviene completamente limpido soltanto verso 145°. Cristallizzato più volte dall'alcool fonde costantemente a 127°. Si presenta in *cristalli bianchi, opachi riuniti in aggregati sferici a forma di cavolfiore.*

Analisi: I. gr. 0,1841 : CO_2 gr. 0,5582 : H_2O gr. 0,0883.

» II. gr. 0,2844 : Azoto secco a 24° e 726^{mm} cc. 14.8.

	Trovato %		Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
	I	II	
C	82,69	—	82,59
H	5,33	—	5,30
N	—	5,71	5,67

Peso molecolare per ebullioscopia in cloroformio (k = 36):

Sostanza gr. 0,3462 : Solvente gr. 39,08 : Δ = 0°,140.

P. M. trovato 228.

Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$ 247.

Alla formula $C_{17}H_{13}ON$ corrisponde l'ossima dell'α-naftil-fenil-chetone:

$$C_{10}H_7 - C(NOH) - C_6H_5.$$

Un prodotto fusibile a circa 120°, ma completamente limpido soltanto a 138°, si ottiene anche aggiungendo a 7 gr. di chetone sciolti in 50 cc. di alcool 3 gr. di cloridrato di idrossilamina e gr. 2,20 di carbonato sodico secco e scaldando per 8 o 9 ore a ricadere sotto la

pressione di 13 cm. di mercurio. Anche questo prodotto è per la massima parte costituito dall'isomero fusibile a 127°.

Composto fusibile a 161°. — Si ottiene quasi esclusivamente questo isomerico nelle condizioni seguenti. 7 gr. di chetone sciolti in 30 ce. di alcool ordinario si trattano con 3 gr. di cloridrato di idrossilamina e si scalda in autoclave a 135–140° per circa 8 ore. Il liquido si tratta poi con acqua fino ad incipiente intorbidamento e col riposo fornisce un prodotto cristallino fusibile a 135-140°. Cristallizzato più volte dall'alcool fonde costantemente a 161°. Si presenta in *cristalletti massicci, incolori, trasparenti.*

Analisi: I. Gr. 0,2557: CO_2 gr. 0,7730: H_2O gr. 0,1224.

» II. Gr. 0,2142: Azoto secco a 16°,2 e 737^{mm} cc. 9,8.

	Trovato %		Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$
	I	II	
C	82,45	—	82,59
N	5,32	—	5,30
H	—	5,24	5,67

Peso molecolare per ebullioscopia in cloroformio (k = 36):
Sostanza gr. 0,3780: Solvente gr. 36,28: Δ = 0°,160.
P. M. trovato 234
Calcolato per $C_7H_{13}ON$ 247.

Il miscuglio a parti eguali dei due composti ora descritti fonde da 135 a 140°: un miscuglio contenente due parti di composto 161° e una parte di composto 127° fonde a 140-145°. E' possibile che questo prodotto misto rappresenti l'ossima descritta da Kegel (loco cit.) con punto di fusione 140–142°, poichè nelle condizioni da lui accennate (cloridrato d'idrossilamina in soluzione alcoolica) si forma appunto in proporzione preponderante l'isomerico 161°.

Furon fatti anche dei *tentativi per ottenere l'ossima con punto di fusione 73°* descritta da Caille.

In una prima prova, seguendo esattamente le indicazioni riportate nella sua nota (loco cit.) gr. 6 di chetone sciolti in 60 cc. di alcool a 95° furon trattati con gr. 2,3 di cloridrato di idrossilamina e con gr. 1,5 di idrato sodico in soluzione alcoolica. Si fece bollire

per 5 minuti a bagno maria e nel frattempo furono aggiunti al miscuglio 3 gr. di cloruro di zinco fuso e polverizzato. Dopo raffreddamento fu aggiunta dell'acqua bollente acidificata con acido cloridrico, che disciolse prima il precipitato di composti minerali intanto formatosi, e dette poi luogo ad un intorbidamento seguito dalla formazione di aghi setacei bianchi. Questi fondevano bensì a 73° ma non contenevano azoto: erano chetone immutato, che fonde anche esso a circa 73° e che trattato con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso aranciata simile a quella che danno le sue ossime.

Altri tentativi nei quali fu adoperato alcool assoluto invece che alcool a 95°, oppure maggiore quantità di cloruro di zinco di quella sopra accennata, o cloridrato d'idrossilamina in più forte eccesso, o fu scaldato per più lungo tempo, non condussero ad altro che a chetone immutato. Soltanto in un caso, nel quale la quantità dell'idrato sodico aggiunta era maggiore delle altre volte e la reazione del liquido fortemente alcalina, fu ottenuto un prodotto misto che, per cristallizzazione frazionata, fornì i due composti 127° e 161°, con prevalenza di quello 127°.

Trasformazione del composto 127° nel composto 161°. — Come abbiamo visto, il composto 127° si forma quando il miscuglio della reazione è alcalino; il composto 161°, invece, quando è acido.

Il *composto 127°* sciolto nell'alcool ordinario acidificato con acido cloridrico diluito, se si scalda a ricadere per 9 o 10 ore *si trasforma nel composto 161°*. Infatti per raffreddamonto cristallizza un prodotto che ha l'aspetto cristallino di questo e fonde verso 150°. Dopo cristallizzazione dall'alcool fonde a 159-160°.

Viceversa *il composto 161°* riscaldato in condizioni analoghe a quelle ora descritte ma con alcool contenente un po' di soda caustica *rimane immutato.*

La trasformazione del composto 127° in quello 161° avviene in parte anche *spontaneamente.* Un campione che fondeva nettamente a 127° lasciato a sè per cinque mesi cambiò di aspetto e per riscaldamento si rammolliva verso 127° ma completamente fondeva soltanto verso 150°. Viceversa il composto 161° conserva inalterato il suo aspetto ed il suo punto di fusione.

Derivati benzoilici dei composti fusibili a 127° ed a 161°. — Per la benzoilazione si seguì il metodo di Schotten-Baumann, e fu raggiunta nettamente e sollecitamente con ambedue i composti. Si ottennero prodotti che, purificati dall'alcool, cristallizzano in piccoli prismi romboedrici, fusibili a 118°. I derivati benzolici corrispondenti ai due diversi prodotti di partenza, fondono egualmente a 118° anche se mescolati insieme intimamente.

Analisi: Gr. 0,1820 : CO_2 gr. 0,5464; K_2O gr. 0,0833.

	Trovato %	Calcolato per $C_{24}H_{17}O_2N$
C	81.88	82.05
H	5.08	4.84

Il derivato benzoilico proveniente dal composto fusibile a 127° fu sciolto in alcool e fu scaldato con precauzione a bagno maria insieme con poca soda caustica diluita. Dopo raffreddamento fu fatta gorgogliare nel liquido una corrente di anidride carbonica che dette luogo ad un precipitato bianco. Lavato con alcool ed essicato fonde a 161°. *Nella benzoilazione il composto 127° si trasforma dunque in quello 161°.*

Riduzione dei composti fusibili a 127° ed a 161°. Cloridrato di naftil benzilamina: $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> CH - NH_2 . HCl$. — I due composti furono sciolti separatamente nell'alcool e in condizioni assolutamente identiche furono ridotti con polvere di zinco e acido cloridrico diluito. Dopo 18 ore di riposo in ambedue le soluzioni si era formato un precipitato bianco, voluminoso, che fu separato filtrando, e purificato dall'alcool acquoso bollente. Col raffreddamento cristallizzarono delle rosette bianche, setacee, leggere, fusibili con decomposizione a 275-278°. Da ambedue i composti 127° e 161° si ottengono prodotti identici che mescolati intimamente fondono tuttavia a 275-278°.

Analisi:

Cloridrato proveniente dal composto fusibile a 161°.

I. Gr. 0,3075; CO_2 gr. 0,8522; H_2O gr. 0,1626.

II. Gr. 0,2528; Azoto secco a 24,4 e 730 mm. cc. 12,8.

III. Gr. 0,2690; $AgNO_3$ $^N/_{10}$ consumato cc. 9,84.

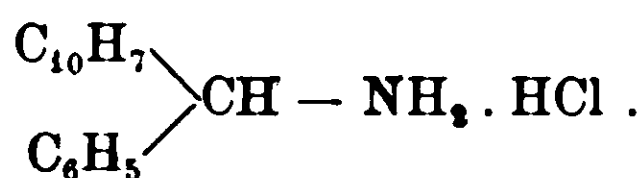
	Trovato $^0/_0$	Calcolato per $C_{17}H_{15}N . HCl$
C	75,85	75,70
H	5,88	5.94
N	5,58	5,20
Cl	12,97	13,17

Cloridrato proveniente dal composto fusibile a 127°.

Gr. 0,2020; CO_2 0,5630; H_2O gr. 0,1076.

	Trovato $^0/_0$	Calcolato per $C_{17}H_{15}N . HCl$
C	76,01	75,70
H	5,92	5,94

Il composto ora analizzato corrisponde al cloridrato di naftil, benzilamina:

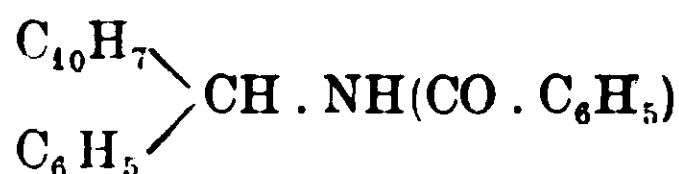
$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} CH - NH_2 . HCl .$$

Questo composto fu già ottenuto da Busche e Leefhelm [1] per mezzo di idrobenzamide e bromuro di αnaftilmagnesio ed i caratteri descritti dagli AA. concordano con quelli del prodotto da noi ottenuto.

Dal cloridrato ottenuto nella riduzione tanto del composto 127° quanto in quello 161° furono preparati i derivati benzoilici della base, col solito metodo di Schotten-Baumann. In ambedue i casi si ebbe un composto che purificato dall'alcool cristallizza in ciuffi di lunghi aghi setacei, fusibili a 178°.

Analisi: Gr. 0,1438; CO_2 gr. 0,4520; H_2O gr. 0,0760.

	Trovato $^0/_0$	Calcolato per $C_{24}H_{19}ON$.
C	85,72	85,46
H	5,87	5,64

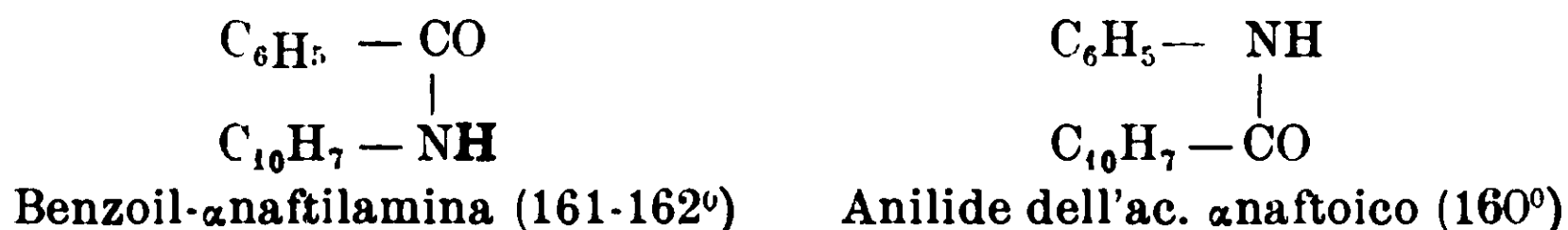
Il derivato benzoilico della naftil-benzilamina:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} CH . NH(CO . C_6H_5)$$

corrisponde appunto alla composizione $C_{24}H_{19}ON$.

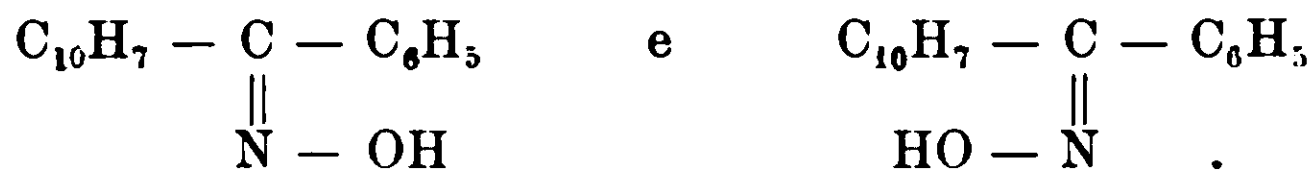
[1] Jour. f. prakt. Chem. [2], 77, 14 (1908).

Il fatto che ambedue i composti 127° e 161° si trasformano per riduzione nella naftilbenzilamina fa escludere il dubbio che uno dei due isomerici, invece che alla forma ossimica del naftil-fenil-chetone, possa corrispondere ad uno dei due seguenti composti:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - CO \\ | \\ C_{10}H_7 - NH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 - NH \\ | \\ C_{10}H_7 - CO \end{array}$$

Benzoil-αnaftilamina (161-162°) — Anilide dell'ac. αnaftoico (160°)

formatosi in seguito alla nota trasposizione delle ossime (trasposizione di Beckmann). Anche la facilità colla quale ambedue i composti 127° e 161° formano derivati benzoilici sta contro questa supposizione.

Per la interpretazione dei due isomeri 127° e 161° non rimangono quindi altro che le due configurazioni stereo chimiche:

$$\begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \quad \| \\ \quad N - OH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array} .$$

Altre indagini intorno a questi composti faranno argomento di ulteriore pubblicazione (1).

Siena — Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

(1) Il dott. Poccianti si riserva di studiare l'azione dell'idrossilamina sul βnaftil-fenil-chetone, come pure quella dell'acido nitrico sopra ambedue i chetoni α e β e renderà noti prossimamente i risultati delle indagini attualmente in corso di esperimento. — M. B.

Gli eteri dell'acido silicico

Nota di GIOVANNI PELLINI

(Giunta il 23 marzo 1915).

La individualità chimica del gran numero degli idrati derivanti dall'anidride sicilica non è stata stabilita con sicurezza. Dall'acido ortosilicico e metasilicico, come dagli acidi polisilicici derivano i numerosi silicati naturali. Le ricerche per portare luce sopra la costituzione chimica delle complicate molecole dei silicati sono state numerosissime e continuano tutt'ora specialmente in riguardo alla sintesi dei silicati naturali, applicando i metodi della chimica-fisica.

A chiarire la costituzione chimica degli acidi silicici contribuiscono anche le conoscenze sugli eteri organici. Dell'acido ortosilicico sono stati preparati molti eteri semplici e misti.

I composti alogenici del silicio reagiscono con quasi tutti gli alcoli e fenoli con formazione dei tetraalchilsilicati [1].

$$4ROH + SiX_4 = Si(OR)_4 + 4XH$$

Si conoscono pure l'esametildisilicato e l'esaetildisilicato corrispondenti all'acido diortosilicico $H_6Si_2O_7$ [2].

Nella letteratura si trova descritto anche un etere dell'acido metasilicico H_2SiO_3, il dietilsilicato $(C_2H_5O)_2SiO$ preparato da Ebelmen [3]; però Friedel e Craft tentarono invano di ripreprararlo seguendo lo stesso metodo di Ebelmen [4].

Infine un polimero del dietilsilicato $[(C_2H_5)_2SiO_3]_4$ è stato ottenuto da Troost e Hautefeuille [5].

Come si vede è assai dubbio che Ebelmen abbia preparato un etere dell'acido metasilicico e così pure le nostre conoscenze sui polisilicati alchilici sono assai limitate.

[1] Friedel-Craft. Liebig's Ann., 136, 210 (1865); Friedel e Ladenburg Ann. *143*, 123 (1867); Cahours. Iahresbericht 1874, 349, 497; Ebelmen. Ann. *57*, 331 (1846); Taurke, Ber. *38*, 1668 e 1869 1905; Friedel e Craft. Ann. Chim. [4]. 9. 1 (1866); Kipping e Lloyd. I. Chem. Soc. *79* 449 (1901); Khotinsky e Seregenkoff. Ber *41*, 2946 (1908).

[2] Friedel e Craft. l. cit.; Friedel e Ladenburg. Ann. *147*, 362 (1868).

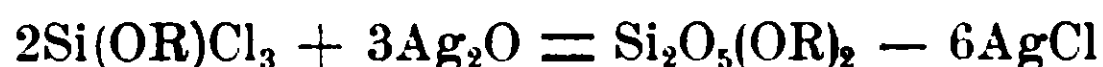
[3] Loc. cit.

[4] Sulla terza edizione del Beilstein. Band I. la preparazione del dimetilsilicato è erroneamente attribuita a Friedel e Craft.

[5] Troost e Hautefeuille. Ann. Chim. [5] 7, 472.

Lo scopo delle mie ricerche è appunto quello di preparare dei polisilicati organici, per poter portare un contributo alla conoscenza della costituzione degli acidi polisilicici e dei silicati naturali.

Io ho trovato che se si preparano gli eteri clorosilicici per azione del tetracloruro di silicio su gli eteri normali [1] e si fanno reagire in soluzione di etere assoluto con l'ossido di argento, al posto di due atomi di cloro si può sostituire un atomo di ossigeno.

$$2Si(OR)_3Cl + Ag_2O = Si_2O(OR)_6 + 2AgCl$$
$$Si(OR)_2Cl_2 + Ag_2O = SiO(OR)_2 + 2AgCl$$
$$2Si(OR)Cl_3 + 3Ag_2O = Si_2O_5(OR)_2 - 6AgCl$$

Si ottengono cioè gli eteri degli acidi diortosilicico $Si_2O_7H_6$, metasilicico SiO_3H_2, e dimetasilicico $Si_2O_5H_2$.

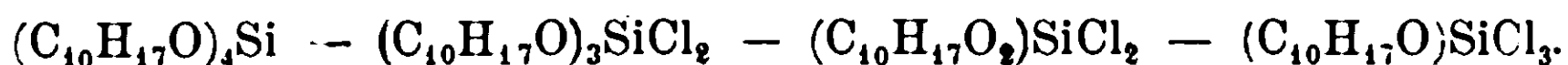
Ho cercato in primo luogo di far reagire le cloridrine derivanti dall'alcool etilico preparate da Friedel e Craft, ma ho incontrato una forte difficoltà. Facendo reagire sull'etere silicico normale il tetracloruro di silicio in rapporti determinati ad alta temperatura in tubo chiuso, si forma una miscela delle tre cloridrine dalla quale per distillazione frazionata non mi è riuscito di separare dei prodotti a punto di ebullizione costante: la colonna termometrica si innalza lentamente però in modo continuo: tuttavia ho raccolto le frazioni che bollono entro i limiti di temperatura indicati dagli Autori come punti di ebullizione dei composti e le ho fatto reagire in soluzione di etere etilico assoluto con un eccesso di ossido di argento, contenente solo traccie di acqua e preparato secondo il metodo E. Höst Madsen [2]. Dopo un prolungato riscaldamento a bagno maria non si ha più nel liquido la presenza di cloro. Si separa la soluzione dai cloruro di argento formatosi e per evaporazione del solvente si ottengono dei prodotti liquidi.

Il prodotto del trattamento del composto $(C_2H_5O)_3SiCl$ con ossido di argento, sottoposto a distillazione mi ha fornito l'etere etilico dell'acido diortosilicico già noto.

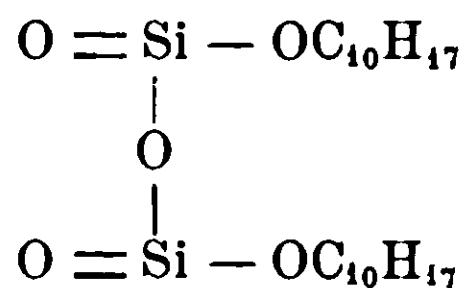
Invece dai prodotti risultanti dagli altri cloroderivati non mi è riuscito di isolare nessuna sostanza di composizione costante.

(1) Friedel e Craft. Ann. Chim. [4] 9. 5 (1866); Cahours. Iahresbericht *1874*, 497.
(2) E. Höst Madsen. Zeit. Anorg. Chemie *79*, 195 (1913).

Allora ho pensato di ricorrere a degli eteri dell'acido silicico che si potessero preparare con maggiore sicurezza e presentassero maggiore stabilità di quelli derivanti dall'alcool etilico. Ciò mi è riuscito facile ricorrendo ad un alcool a peso molecolare elevato e precisamente al l-borneolo $C_{10}H_{17}OH$. La reazione tra il l-borneolo ed il tetracloruro di silicio si compie a temperatura ordinaria con estrema facilità, con sviluppo rapido di acido cloridrico. Basta far reagire in rapporti molecolari determinati il l-borneolo con il tetracloruro di silicio per ottenere i quattro eteri

$$(C_{10}H_{17}O)_4Si \;-\; (C_{10}H_{17}O)_3SiCl_2 \;-\; (C_{10}H_{17}O_2)SiCl_2 \;-\; (C_{10}H_{17}O)SiCl_3.$$

I primi due sono solidi ben cristallizzati, il terzo è liquido; sopra + 20°; il quarto è liquido; gli ultimi due eteri bollono a temperatura costante. La stabilità di questi eteri è notevole; il più stabile, l'etere normale, si saponifica difficilmente con potassa alcoolica, il meno stabile, il tricloroetere, si saponifica con l'acqua. Per saponificazione i quattro composti forniscono tutti una sostanza che presenta i caratteri ed il punto di fusione del l-borneolo.

Infine facendo reagire in soluzione eterea il tricloro derivato con l'ossido d'argento, ho ottenuto un composto che corrisponde alla formola $(C_{10}H_{17})Si_2O_5$, ed avrebbe quindi in base alla reazione da cui ha avuto origine la costituzione

$$\begin{array}{l} O = Si - OC_{10}H_{17} \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; O \\ \quad\;\;\; | \\ O = Si - OC_{10}H_{17} \end{array}$$

e l'acido corrispondente è l'acido dimetasilicico $H_2Si_2O_5$.

Recentemente sono stati preparati con metodo idrotermico dal Morey [1] i tre silicati alcalini ben cristallizzati

$$K_2Si_2O_5\,,\; KHSi_2O_5\,,\; Na_2Si_2O_5\,,$$

facendo reagire con acqua ad alta temperatura e sotto forte pressione i silicati vetrosi anidri K_2O, SiO_2 e Na_2O, SiO_2. In natura si è rinvenuto dallo Zambonini [2] il minerale Rivaite $(Ca, Na_2)Si_2O_5$ che deve considerarsi come un vero sale dell'acido dimetasilicico. Altri minerali esistono che possono derivare da questo acido, però con meno sicurezza della Rivaite, e sono i minerali Okenite e Apofillite con

(1) G. Morey. Z. anorg. Chemie: *86*, 305 (1914).
(2) Zambonini, Atti R. Accad. Napoli XV (2a) 12 (1912).

un rapporto $CaO : SiO_2$ corrispondente al 2-silicato ; poi i minerali Petalite $LiAl(Si_2O_5)_2$ e Milarite $HKCa_2Al_2(Si_2O_5)_6$.

Ulteriori ricerche sono in corso di studio.

PARTE SPERIMENTALE.

Tetra l-bornilsilicato $(C_{10}H_{17}O)_4Si$. Alla soluzione di una molecola di tetracloruro di silicio in etere di petrolio si aggiungono a poco a poco quattro molecole di l-borneolo (della Ditta Sshimmel e C. di Miltitz ; p. f. 204°) e si riscalda a bagno maria fino a che è cessato lo sviluppo dell'acido cloridrico : poi si distilla tutto il solvente, si ridiscioglie il residuo in etere di petrolio ed alla soluzione così ottenuta si aggiunge un egual volume di alcool etilico assoluto, allo scopo di diminuire la solubilità del composto. Per evaporazione spontanea si ottiene una massa cristallina bianca costituita dal l-bornilsilicato che si purifica per ulteriore cristallizzazione.

Il l-bornilsilicato fonde a 291-292° : è solubile facilmente in etere di petrolio, ligroina, benzolo, toluolo.

All'analisi si dimostra puro. La determinazione della silice, causa la grande resistenza alla saponificazione, venne eseguita trattando il composto in crogiuolo di platino con acido nitrico concentrato a cui veniva aggiunto poco acido solforico concentrato ; per calcinazione della m assa carboniosa ottenuta rimane un residuo di anidride silicica

	Calcolato	Trovato
Carbonio	74,90 %	75,17–75,04 %
Idrogeno	10,69 »	11,10–10,79 »
Silicio	4,416 »	4, 513 »

Etere tri-l-bornil-monoclorosilicico. $(C_{10}H_{17}O)_3SiCl$. Si ottiene aggiungendo ad una molecola di tetracloruro di silicio in etere di petrolio, tre molecole di l-borneolo. Dopo due ore di riscaldamento a bagnomaria si distilla tutto il solvente : il residuo si sottopone alla distillazione raccogliendo ciò che passa tra 260° e 290° alla pressione di 5-6 mm. di mercurio : il distillato vien fatto cristallizzare due volte dall'etere di petrolio fuori del contatto dell'umidità. Si ottiene così il composto allo stato puro in cristalli ben definiti, trasparenti, incolori, con punto di fusione a 215°-218°. E' solubile facilmente in etere di petrolio, ligroina, benzolo, toluolo.

La determinazione del silicio venne eseguita saponificando il prodotto con soluzione concentrata di idrato potassico, poi trattando la massa con acido cloridrico concentrato e tirando a secco a bagnomaria ripetute volte dopo aver umettato il residuo con acido cloridrico. Per determinare il cloro, il composto venne saponificato in tubo chiuso a 100° con potassa alcoolica: la soluzione ottenuta venne resa neutra con acido nitrico e tirata a secco per rendere insolubile la silice, ed il residuo sciolto in acqua acidulata con acido nitrico; dopo filtrazione, si precipitò il cloro con nitrato di argento.

	Calcolato	Trovato
Carbonio	68,81 %	69,21-69,04 %
Idrogeno	9,82 »	10,09-10,24 »
Cloro	6,78 »	6,31 »
Silicio	5,41 »	5,38 »

Etere di-l-bornil-diclorosilicico. $(C_{10}H_{17}O)_2SiCl_2$. Si ottiene facilmente per aggiunta di due molecole di l-borneolo ad una molecola di tetracloruro di silicio, senza l'intervento di un solvente. Il prodotto di reazione viene distillato raccogliendo ciò che passa a 203-205° alla pressione di 10 mm. di mercurio. Il composto allo stato puro si presenta come un liquido incoloro molto denso, che però col tempo e se la temperatura non supera 20° si rapprende in una massa cristallina bianca. L'analisi venne eseguita come per il monocloroderivato.

	Calcolato	Trovato
Carbonio	59,19 %	58,83 %
Idrogeno	8,45 »	8,66 »
Cloro	17,49 »	17,73 »
Silicio	6,98 »	6,89-6,79 »

Etere mono-l-bornil-triclorosilicico. $(C_{10}H_{17}O)SiCl_3$. Si prepara aggiungendo una molecola di l-borneolo ad una quantità di tetracloruro di silicio un po' maggiore di quella richiesta (1 molecola). Cessato lo sviluppo dell'acido cloridrico si distilla il prodotto di reazione. La distillazione si compie senza decomposizione alla pressione ordinaria. Il composto puro è liquido e bolle a 140-142° alla pressione di 760 mm. Si saponifica facilmente con la soluzione acquosa od alcoolica di ammoniaca.

	Calcolato	Trovato
Carbonio	41,69 %	41,77 %
Idrogeno	5,97 »	6,11 »
Cloro	36,96 »	36,73 »
Silicio	9,83 »	9,84-9,80 »

Determinazione del potere rotatorio degli eteri silicici.

Etere silicico normale (in soluzione di toluolo).

$c = 13{,}006 \quad d^{20^\circ}_{4^\circ} = 0{,}8827 \quad [\alpha]^{20^\circ}_{D} = -41^\circ{,}55$

$c = 16{,}823 \quad d^{20^\circ}_{4^\circ} = 0{,}8878 \quad [\alpha]^{20^\circ}_{D} = -42^\circ{,}88$

Etere monoclorosilicico (in soluzione di toluolo).

$c = 16{,}527 \quad d^{20^\circ}_{4^\circ} = 0{,}8905 \quad [\alpha]^{20^\circ}_{D} = -36^\circ{,}72$

Etere diclorosilicico (liquido).

$d^{25^\circ,4}_{4^\circ} = 1{,}0926 \quad [\alpha]^{25^\circ,4}_{D} = -30^\circ{,}34$

Etere triclorosilicico (liquido).

$d^{24^\circ,9}_{4^\circ} = 1{,}1885 \quad [\alpha]^{24^\circ,9}_{D} = -20^\circ{,}09$

Etere l-bornil-dimetasilicico. $(C_{10}H_{17}O)_2Si_2O_3$. Se in soluzione in etere assoluto si fa reagire a bagnomaria l'etere triclorosilicico con l'ossido d'argento in eccesso, dopo un prolungato riscaldamento tutto il cloro si fissa come cloruro di argento. La soluzione eterea portata a secco lascia un residuo di apparenza di scaglie vetrose, solubilissimo in tutti i comuni solventi organici. Questa sostanza non presenta un vero punto di fusione, ma rammollisce verso 92° ed il vetro trasparente che si ottiene diventa liquido verso 135-140°.

L'analisi soddisfa abbastanza bene con la formola supposta $(C_{10}H_{17})_2Si_2O_5$.

	Calcolato	Trovato
Carbonio	58,41	58,50-58,12
Idrogeno	8,34	9,33- 9,03
Silicio	13,78	13,00-13,25

Lo studio di questa interessante sostanza verrà proseguito.

Palermo — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

Contributo alla conoscenza del gesso dal punto di vista tecnico.

Nota di G. GALLO.

(Giunta il 4 febbraio 1915)

Nel Fascicolo del 22 dicembre 1914, della Zeitschrift f. Anorg. Chemie, (Voi. 60, N. 2 e 3), si trova pubblicato un lavoro di R. Grengg, del Laboratorio di Mineralogia e di Geologia del Politecnico di Vienna, lavoro il quale tratta dei *prodotti di disidratazione del gesso.* Mi compiaccio che i risultati delle osservazioni microscopiche di un mineralogo, abbiano confermato quelle da me pubblicate in precedenza sullo stesso argomento, ed abbiano completate quasi esattamente, con mezzi ottici più perfezionati, le mie previsioni.

La coincidenza dei risultati è notevole in particolar modo, quando io dicevo: « Da queste osservazioni, e specialmente dai caratteri ot« tici, si deduce che noi veniamo a trovarci nel gesso di fronte a « dei casi importanti di pseudomorfismo; entro ai cristalli originali « del gesso monoclino, vanno sostituendosi man man coll'aumentare « della temperatura, altri individui orientati o nello stesso senso dei « cristalli primitivi o in sensi diversi » (1).

Devo dolermi però che il lavoro pubblicato per esteso negli Annali della Società degli Ingegneri ed Architetti Italiani, N. 21 e 22, Ann. XXVII, 1912, ed in riassunto nella Gazzetta Chimica Italiana, Ann. XLIV, P. 1 p., 497, non sia venuto sott'occhio all'Autore, in modo da meritare almeno una citazione nella larga bibliografia da esso riportata.

(1) Gazz. chim. ital., an. XLIV, P. 1, p. 509.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

N. PARRAVANO. — Sulle leghe di manganese e oro.

Nr. 7 × 120

Fig. 1

Nr. 18 × 120

Fig. 2

Nr. 21 × 120

Fig. 3

Nr. 20 × 120

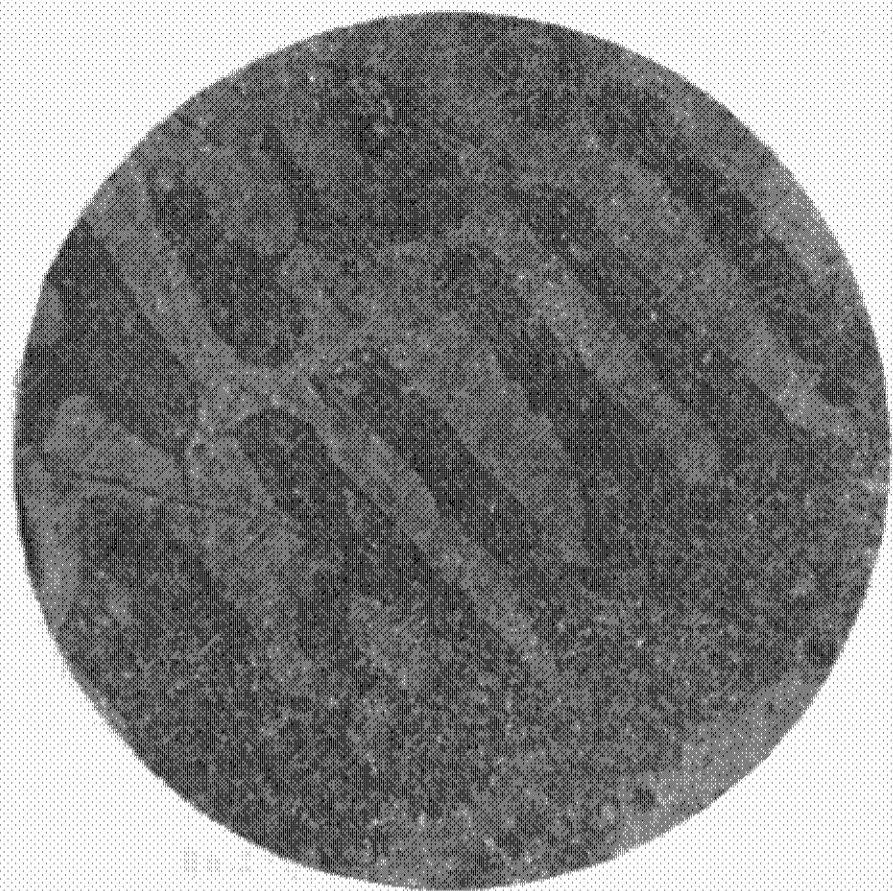
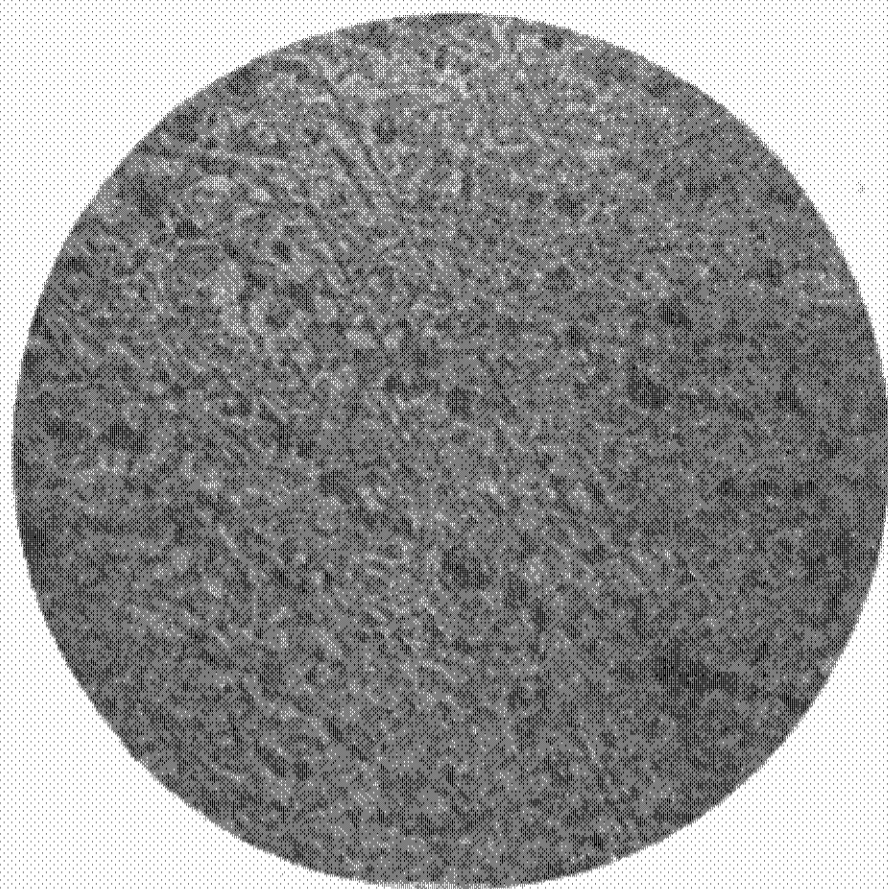
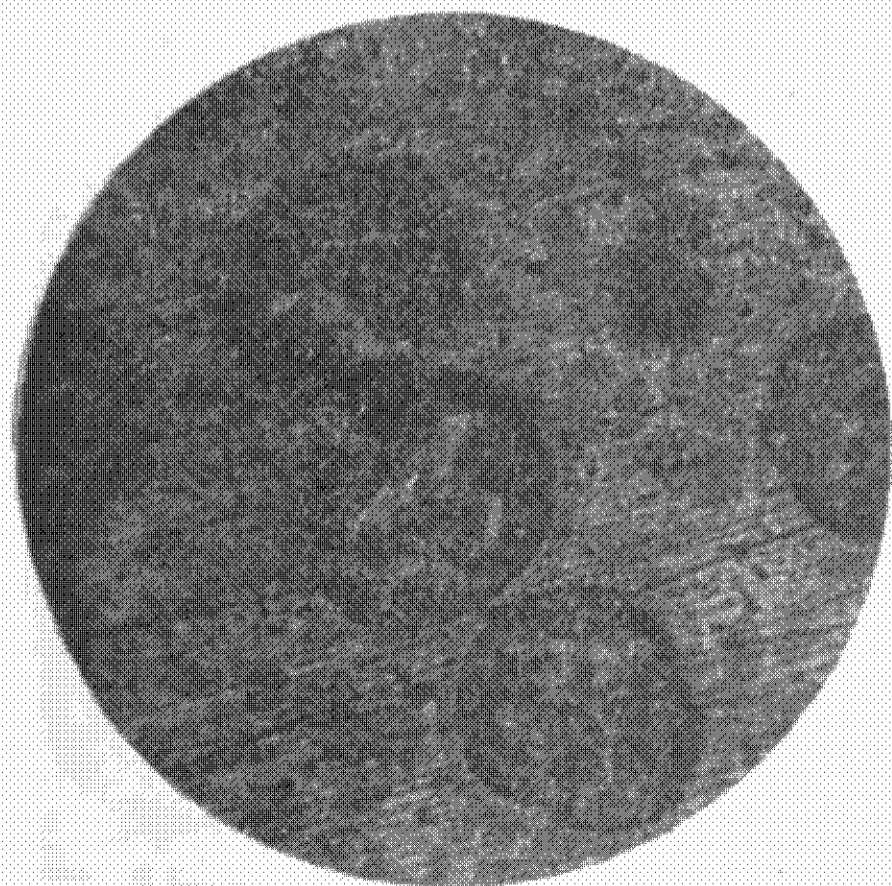
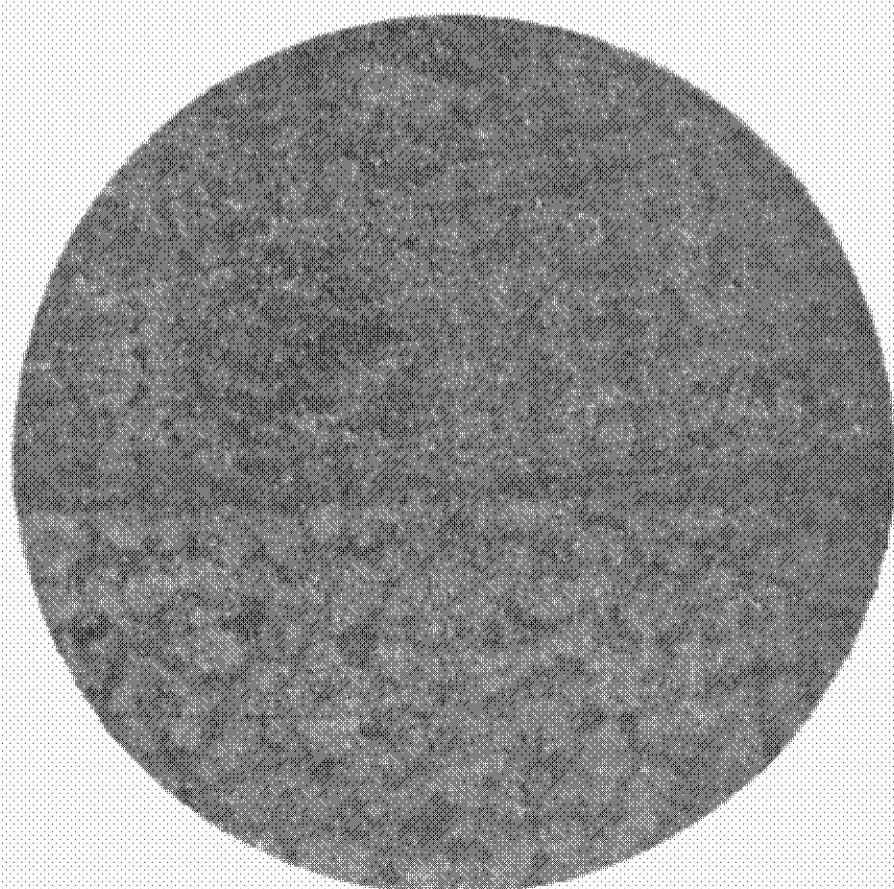



Fig. 4

Trasformazione dell'acido butirrico in butirrato di propile per azione della luce;

di E. PATERNÒ.

Nella Nota V, « Sulla sintesi in chimica organica per mezzo della luce », ci siamo occupati, insieme col dott. Chieffi, del comportamento degli acidi col benzofenone [1]. Il risultato più notevole di quelle ricerche è stata la sintesi dell'acido α-trifenillattico dall'acido fenilacetico, e quella dell'acido difeniladipico (o dibenzilsuccinico) dal fenilpropionico.

In quanto agli acidi grassi abbiamo osservato che l'acido acetico non reagisce col benzofenone; con il propionico si ottiene solo una piccola quantità di resina gialla, mentre con l'acido butirrico la reazione si compie con formazione di notevole quantità di benzopinacone. Fin da principio mi proposi di studiare meglio questa reazione, ed il 28 giugno 1909 esposi alla luce un miscuglio di gr. 80 di acido butirrico normale e di gr. 50 di benzofenone; dopo circa 10 mesi, cioè al 10 aprile del 1910, ritirai il tubo, che fu lasciato per circa 5 anni alla luce diffusa; ma, occupato in altre ricerche, solo in questi giorni mi fu possibile cominciare lo studio di questo prodotto.

Non sembra che durante questo secondo periodo siano avvenute ulteriori trasformazioni, perchè la proporzione di sostanza solida depostasi non ha apparentemente mutato, nè il colore giallo arancio intenso ha subito modificazioni.

Lasciando al dott. R. de Fazi lo studio particolareggiato dei prodotti di questa reazione, le mie ricerche si limitarono soltanto all'esame di un prodotto secondario volatile di cui ho notato la presenza.

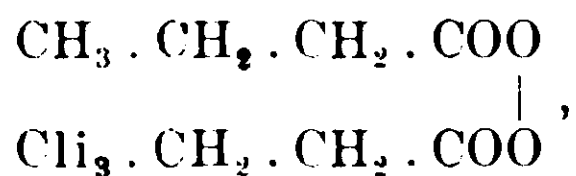
Noterò, prima di ogni altro, che all'apertura del tubo fu osservata una non indifferente pressione, e che potè constatarsi che il gas formatosi era anidride carbonica. Separando per filtrazione alla pompa il benzopinacone dalla parte rimasta liquida, e neutralizzando questa con carbonato potassico, si manifestò un caratteristico odore di frutta, prima mascherato da quello, più acuto, dell'acido butirrico. L'etere trasporta dalla soluzione alcalina il benzofenone inalterato ed il nuovo prodotto.

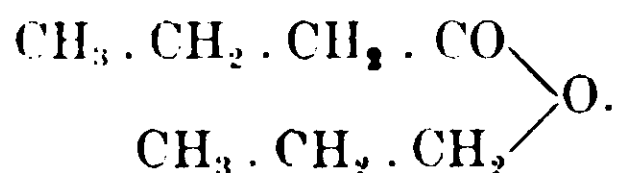
Il residuo etereo, sottoposto alla distillazione frazionata, si separa facilmente in benzofenone, ed in una piccola quantità di un olio più leggiero dell'acqua, mobilissimo, bollente verso 135°, di odore carat-

(1) Gazz. chim., 1910, parte II, pag. 431.

teristico e che ha tutto il comportamento e le proprietà del *butirrato di propile*.

La formazione di questo etere s'interpreta facilmente, supponendo che il benzofenone, per trasformarsi in pinacone, prenda l'idrogeno dei carbossile dell'acido butirrico, e che il composto

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH_2 . CH_2 . COO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3 . CH_2 . CH_2 . COO \end{array},$$

che dovrebbe formarsi, perda una molecola di CO_2 per dare origine al butirrato di propile:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH_2 . CH_2 . CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \rangle O. \\ \quad CH_3 . CH_2 . CH_2 \end{array}$$

Nessun caso analogo è stato finora osservato nelle reazioni fotochimiche; ma la trasformazione in se stessa non è nuova.

Ed invero nella elettrolisi degli acidi grassi è stata osservata la formazione, come prodotto secondario, di eteri composti dell'acido con l'alcool immediatamente inferiore. E dall'altro lato A. Simonini (1). per l'azione dello iodio sul butirrato di argento, ha ottenuto appunto butirrato di propile. Onde è provato che, ogni qual volta si tende a togliere agli acidi l'idrogeno del carbossile, non si ha solo il raddoppiamento della molecola residuale, ma insieme ha luogo eliminazione di anidride carbonica, e così dall'acido acetico si ha l'etano; ma la eliminazione dell'anidride carbonica può limitarsi ad un solo CO_2, formandosi come prodotto intermedio dall'acido acetico l'acetato di metile, e dal butirrico il butirrato di propile.

L'avere constatato questa reazione anche per l'azione della luce solare, sembra possa servire a spiegare la formazione di alcuni eteri nelle piante. Mi propongo di continuare ed estendere questo studio.

Roma. Istituto Chimico della **R.** Università.

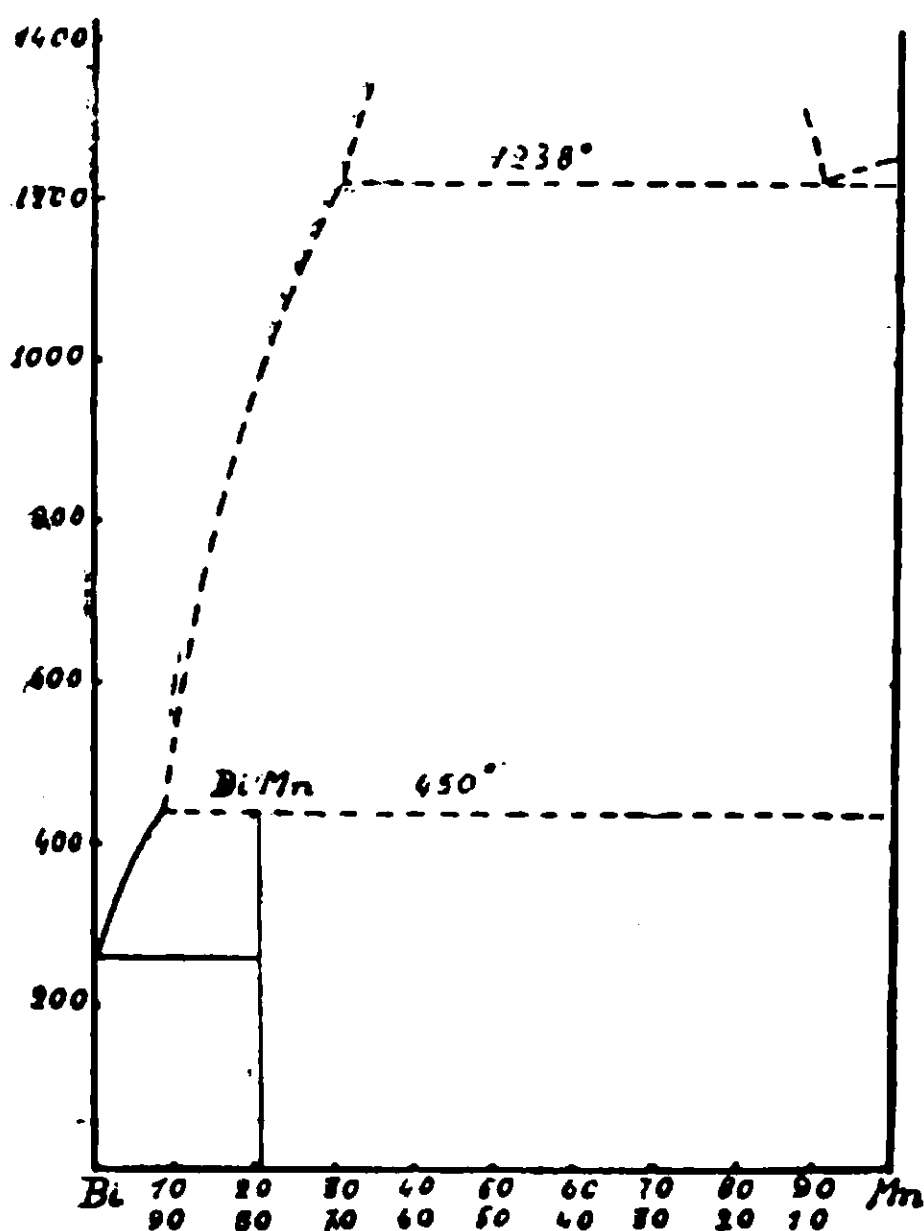
Sulle leghe di manganese e bismuto.
Nota di N. PARRAVANO e U. PERRET.

Quando abbiamo intrapreso queste ricerche si avevano soltanto due indicazioni sulle leghe di manganese e bismuto. Wedekind e Weit (2) avevano ottenuto cristalli di un composto ben definito MnBi, e Hilpert e Dieckmann (3), eliminando con la distillazione il mer-

(1) Monatshefte, tom. XIII, pag. 220: e tom. XIV, pag. 81.
(2) Berichte d. d. ch. Ges. *44*, 2663 (1911).
(3) » » » » 2831 (1911).

curio da nna amalgama di Mn e Bi contenente i due metalli nel dovuto rapporto, e portando poi a fusione il residuo della distillazione, avevano avuto un prodotto costituito, secondo essi, di MnBi.

Nel frattempo è però comparso sulla Int. Zeit. f. Metallographie [1] un lavoro di E. Bekier sulla costituzione delle leghe di Mn-Bi nel quale è fatta la descrizione del relativo diagramma di stato. Pur concordando nell'insieme, i risultati delle nostre esperienze differivano in qualche punto da quelli dell'autore tedesco; abbiamo perciò precisato i punti discordi e rendiamo ora note le modificazioni che, secondo i risultati delle nostre ricerche, sono da apportarsi al diagramma di E. Bekier.

Il nostro diagramma è riprodotto nella figura. Le sue caratteristiche sono sostanzialmente le stesse assegnategli dal Bekier: i due metalli sono parzialmente miscibili allo stato liquido e formano un composto che si origina per reazione peritettica a circa 450°. Le differenze consistono nelle concentrazioni dei due strati liquidi in equilibrio a temperatura elevata, e nella composizione del composto.

Diversamente da quanto è indicato nella figura, secondo il detto autore lo strato ricco di manganese è costituito di Mn puro o quasi, e lo strato ricco di bismuto contiene circa il 39 % di Mn.

Noi abbiamo analizzato gli strati superiore e inferiore di varie

[1] Volume 7, 83 (1914).

leghe di cui era stata determinata la curva di raffreddamento — leghe, perciò, raffreddate lentamente — ottenendo questi risultati:

Numero d'ordine	Composizione della lega in percento in peso di Mn	Contenuto di manganese	
		nello strato povero di Mn	nello strato ricco di Mn
1	40	28,77	81,36
2	45	27,90	84,69
3	50	26,90	88,81
4	55	26.75	87.18

Questi valori danno per lo strato povero di Mn un contenuto di Mn oscillante entro limiti piuttosto ristretti, 26,7 e 28,8 %, e per lo strato ricco entro limiti piuttosto larghi, 81,4 e 88,8 %. Ma nelle leghe esaminate gli scambi che si verificano fra i due liquidi durante il lento raffreddamento potevano aver alterato la composizione dei due liquidi coesistenti alla temperatura di equilibrio invariante, e perciò abbiamo preparato altre leghe che abbiamo temperato nell'acqua a partire dallo stato liquido, dopo averle mantenute in riposo allo stato di fusione non meno di cinque minuti onde dar tempo ai due liquidi di separarsi il più nettamente possibile. Non sempre la separazione netta riesce, e bisogna ripetere più volte l'esperienza per avere due strati nettamente distinti.

Si sono avuti questi risultati:

Numero d'ordine	Composizione della lega in % in peso di manganese	Contenuto di manganese		Contenuto di bismuto	
		nello strato povero di Mn	nello strato ricco di Mn	nello strato povero di Mn	nello strato ricco di Mn
5	50	29,40	89,66	—	—
6	80	28,66	92,81	69,72	5,86

Questi valori sono ognuno la media di quattro determinazioni concordanti eseguite sopra due campioni preparati indipendentemente per ogni composizione. Essi portano ad attribuire ai due strati le concentrazioni in manganese rispettivamente di circa 30 e 93 %.

Non è possibile imputare a difetto di separazione dei due liquidi il tenore in Mn da noi trovato notevolmente più basso nello strato povero di esso, perchè, dato l'alto contenuto di Mn nello strato ricco, un difetto di separazione avrebbe solo potuto far crescere la concentrazione di Mn nello strato povero.

L'autore tedesco ha trovato che nello strato ricco di manganese il contenuto originario di silicio = 1,53 % era salito dopo l'esperienza a 7,55 %, ragione per cui egli ritenne inutile la determinazione della temperatura di equilibrio invariante che doveva naturalmente essere alterata in maniera incontrollabile dal notevole aumento del contenuto in Si.

E. Bekier ha fuso i metalli in provette di porcellana, le quali, come è noto, vengono notevolmente attaccate dal Mn liquido. Noi invece abbiamo adoperato nella massima parte delle nostre esperienze provette di magnesia. Abbiamo dosato il silicio nello strato ricco di Mn delle leghe 3, 4, 6 e abbiamo trovato rispettivamente 1,25, 1,38, 1,43. Il contenuto originario di silicio nel nostro manganese era 0,99. Non possiamo perciò confermare l'enorme aumento del contenuto di silicio nello strato ricco di manganese, come viene affermato dall'autore tedesco.

Questo risultato ci ha autorizzato a determinare la temperatura di equilibrio invariante due liquidi — un solido, cosa che abbiamo fatto trovando fra la temperatura di fusione del manganese e quella iniziale di solidificazione di una lega ai 70 % una differenza di circa 10°.

Perciò nel diagramma riprodotto nella figura la temperatura invariante è fissata a 1238°, e le composizioni dei due liquidi in equilibrio a 30 e a 93 % di Mn.

Il secondo punto di divergenza fra i risultati nostri e quelli di E. Bekier riguarda la composizione del composto, al quale questi non crede di poter assegnare una formula.

Noi abbiamo preparato masse fuse corrispondenti alle formule $BiMn$, Bi_2Mn_3, $BiMn_2$; le abbiamo agitate bene e temprate a partire dallo stato liquido in maniera da avere nelle leghe solide una estesa superficie di contatto fra Mn e Bi, e queste leghe abbiamo mantenuto per 10 giorni a circa 400° nella speranza di agevolare così la formazione del composto. Variazioni sostanziali di struttura nelle leghe così maturate, tranne la diversa grandezza dei grani, non abbiamo potuto però osservare.

La reazione di formazione del composto è dunque sempre incompleta, comunque si operi. Sappiamo però bene che, anche nei casi di reazione incompleta, si possono avere dalle curve di raffreddamento indizi di una certa sicurezza circa le formole dei composti, perchè, sperimentando con miscugli di egual peso, l'effetto termico massimo alla temperatura di formazione del composto deve aversi col miscuglio che ha la composizione ad esso più prossima. Ora il massimo effetto termico a 450°, un vero arresto della durata di circa 100″, lo abbiamo trovato in una lega al 20 % di Mn (coll'analisi, dopo l'esperienza, si è trovato nella lega 18,57 % di Mn), mentre nelle leghe a contenuto inferiore e superiore di Mn l'effetto termico si è palesato con un semplice rallentamento nella velocità di caduta della temperatura, senza permettere nessun apprezzamento quantitativo. Questo parla in favore della formola BiMn per il composto, la quale richiede 20.90 % di Mn.

La presenza dei due strati non infirma questo nostro risultato, perchè, se la composizione del composto fosse interna all' intervallo di lacuna, come mostra ritenere E. Bekier, essendo resa allora quasi impossibile l'assunzione di Mn dallo strato superiore in corrispondenza della reazione peritettica, l'effetto massimo si sarebbe dovuto avere alla composizione dello strato ricco di bismuto — circa 70 % Bi secondo noi, e 79 % Bi secondo Bekier —, il che le nostre esperienze escludono senz'altro.

Noi riteniamo quindi che il composto abbia la formola BiMn. E questo è confermato dal fatto che in due leghe, una al 40 e una al 60 % di Mn, abbiamo trovato fra i due strati dei cristallini ben formati, i quali hanno dato all'analisi: Mn % 20,42, Bi % 80,1. Essi erano evidentemente identici a quelli che avevano già ottenuto Wedekind e Weit e che questi a buon diritto avevano ritenuto costituiti di BiMn.

Riassumendo perciò: i nostri risultati confermano il diagramma di E. Bekier; stabiliscono però le composizioni dei due strati liquidi a circa 30 e 93 % Mn, e rendono molto verosimile per il composto la formola BiMn.

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata dalle R. Università, e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Ionizzazione spontanea del vapore acqueo dell'atmosfera e sua importanza nell'economia naturale.

di GIUSEPPE ODDO

Nota II sui vapori saturi [1].

1. La legge di Dalton sui miscugli dei gas applicata ai vapori saturi dice « *La tensione p d'un vapore saturo in uno spazio che contiene un gas indifferente, cioè che non agisce chimicamente sul vapore, è uguale a quella che presenta nel vuoto* (Chw., l. c. 803) ». La differenza consiste in ciò che nel vuoto la tensione p viene raggiunta subito; nello spazio che contiene un gas, al contrario, dopo un tempo assai lungo, a causa della lentezza con la quale avviene ivi la diffusione.

Pertanto alle varie temperature il vapor acqueo deve trovarsi nell'atmosfera satura con la tensione e la rispettiva quantità che gli son propri allo stato saturo nel vuoto; deve presentare grandezze molecolari medie del tutto uguali, cioè solo a 32° $M = 18{,}016$, come se risultasse costituito esclusivamente da molecole H_2O; valori più bassi al di sotto, più elevati al di sopra; e corrispondentemente dissociazione ionica nel primo caso, associazione molecolare nel secondo, sempre del tutto nella misura che abbiamo trovato nel vuoto alle varie temperature nella memoria precedente.

2. Di questi due processi opposti molto più interessante per l'economia naturale ci si presenta il primo, cioè quello della ionizzazione spontanea al di sotto di 32°. Esso ci fornisce gran parte della soluzione dell'intricato problema dell'elettricità atmosferica, sul quale da più di un secolo e mezzo si è lavorato, con limitatissimo successo. L'esperienze di Franklin, rimaste celebri, sono del 1752. Poco dopo P. Beccaria incominciava per il primo ad eseguire a Bologna regolari misurazioni metodiche dell'elettricità atmosferica, continuate senza interruzione per 15 anni. Quasi contemporaneamente se ne occupò pure, con qualche buon risultato, Volta; e dopo lui sino ad oggi numerosi altri sperimentatori, che sarebbe lungo e poco utile annoverare.

In questa memoria mi limiterò a mettere in rilievo alcuni nuovi aspetti della questione, che presentano maggiore interesse; riservandomi di ritornare a trattarla ampiamente quando avrò esteso a suf-

[1] Vedi Nota I, Gazz. chim. ital., XLV, I, 319 (1915). Le citazioni nel testo saranno fatte secondo le indicazioni ivi date a pag. 320, nota (1).

ficienza queste mie ricerche sullo stato molecolare dei vapori saturi, e specialmente di tutti i gas che costituiscono il nostro atmosfera.

3. E' noto che tutti i corpi carichi di elettricità la disperdono nell'aria, anche se siano isolati bene, tenendoli p. es. sospesi a fili di seta o sorretti da piedi di gomma lacca ecc.

L'esperienza ha dimostrato in ogni tempo un largo contributo dell'umidità in tale fenomeno; ma non hanno avuto fortuna le ipotesi fatte per interpretarne il meccanismo.

Secondo alcuni sarebbe da attribuire al depositarsi dell'acqua sui sostegni; e però si consiglia di riscaldarli. Ma l'effetto raggiunto non è stato mai completo ([1]).

Volta ritenne (Chw. IV. 422) che la causa dell'elettrizzazione della terra e dell'atmosfera risiedesse nell'evaporazione dell'acqua: il vapore verrebbe ad elettrizzarsi positivamente e l'acqua negativamente. Questa ipotesi è stata sostenuta da Palmieri, ma contradetta da numerosi altri fisici, che sperimentalmente non avrebbero trovato in quel fenomeno una vera sorgente di elettricità.

Sohncke (1885) e Luvini (1889) l'attribuirono ad attrito tra i cristalli di ghiaccio e le goccioline di acqua esistenti negli strati superiori dell'atmosfera, il quale farebbe caricare il ghiaccio positivamente e l'acqua negativamente.

Numerose altre ipotesi, indipendenti dall'intervento dell'acqua, sono state emesse per ispiegare l'elettricità atmosferica; ma non è il caso di annoverarle.

In questi ultimi tempi si è fatto dipendere dalla ionizzazione dei gas che la costituiscono, secondo alcuni determinata dall'azione degli elementi radioattivi, la cui presenza nella massa terrestre risulta un po' dapertutto; secondo altri dall'azione delle radiazioni ultraviolette del sole ecc... (Chw. IV, 425).

Queste ipotesi hanno dato impulso a molte ricerche; ma anche se collettivamente prese, non sono valse a spiegare il multiforme comportamento dell'elettricità atmosferica. Inoltre una sodisfacente distinzione ancora non si è riusciti sempre a fare di quanto debba attribuirsi al conduttore, uno o più che siano, e quanto alle eventuali varie sorgenti di energia.

4. Si sono studiate varie influenze sul fenomeno naturale, con risultati contradittori. Tra le constatazioni che non ammettono più

([1]) Roiti, Trattato di fisica (1894), II, 223; I. Hann. Lehrbuch d. Meteorologie (1901). 721: A. Gockel, Die Luftelektrizität (1908).

dubbio è per noi interessante rammentare l'influenza della pressione, che risulta, più che dalle relazioni che pare sussistano tra essa e le variazioni diurne dell'elettricità, dal rapido aumento riscontrato nell'ionizzazione dell'aria sollevandosi (in pallone) dalla superficie della terra. Ad un'altezza di m. 3000 la dispersione sarebbe, secondo qualche osservatore, sino a trenta volte più intensa che in vicinanza del suolo.

Malgrado questo risultato, a nessuno era venuto in mente finora ohe, come avviene nelle soluzioni acquose diluite degli elettroliti, anche le molecole del vapore acqueo, semplicemente perchè pur esse diluite in molto gas, dovessero spontaneamente ionizzarsi.

I calcoli esposti nella memoria precedente e le considerazioni ora svolte dimostrano che è proprio questo il fenomeno che avviene in natura. Esso permette all'atmosfera di rifornirsi incessantemente, e per virtù propria, del suo conduttore normale di elettricità. Anche questa altra importante missione ha affidata la natura principalmente all'acqua.

Sotto l'azione di una forza elettromotrice, comunque essa sia, intensa o debole, i due ioni $\overset{-}{OH}$ e $\overset{+}{H}$, che il vapor acqueo fornisce, trasportano le loro cariche elettriche contrarie ai poli opposti, allo stesso modo ed in egual misura dei ioni dei sali, degli acidi e delle basi nelle soluzioni acquose, cioè in ragione di 96540 Coulomb per grammo equivalente.

Il vapore acqueo ionizzato dell'atmosfera è da considerarsi quindi anch'esso come conduttore di seconda classe.

Rispetto a questa perenne sorgente di ioni, che è la rarefazione, tutte le altre cause scoperte finora, delle quali ne ho accennate alcune sopra (radioattività ecc.) ed altre analoghe, che se ne potranno eventualmente scoprire, non potranno essere considerate da ora in poi che come accidentali, sussidiarie, non durature. Tali effettivamente si sono dimostrate nelle molteplici ricerche sperimentali svoltesi intorno ad esse in questi ultimi tempi. Ne fan fede, tra le altre cose, le varie controversie.

5. Scoperto e decisamente definito a questo modo il conduttore normale, per risolvere del tutto l'arduo problema dell'elettricità atmosferica resta a ricercare quali processi della natura funzionano da sorgenti di forza elettromotrice. Dai pochi cenni che avrò occasione di fare più tardi si renderà evidente come tali sorgenti siano molto

più numerose di quelle che la difficoltà dell'argomento abbia permesso non solo di ricercare ma anche di concepire finora.

6. Fatti d' eccezionale importanza risultano calcolando come varii nell' atmosfera la concentrazione ionica C_i in funzione della temperatura e della pressione. Vi sono riuscito facilmente fondandomi sui seguenti dati :

a. Nella letteratura si riscontrano determinazioni accurate della cosi detta umidità specifica dell'aria satura, cioè del peso g, espresso in grammi, di vapore acqueo che è contenuto in kg. 1 di aria satura al variare di quelle due condizioni. Landolt a p. 368 riporta le misure eseguite da Regnault, che vanno, di grado in grado, da -30 a 30^0 e da 760 a mm. 200 di Hg di pressione.

b. Dai noti studi di Van der Waals, I. Perrin, Rutherford e parecchi altri sulla viscosità dei gas, ovvero su i movimenti browniani, l'opalescenza critica che dà il bleu del cielo, i fenomeni di radioattività o la ripartizione dell'energia nello spettro del corpo nero è risultato, con meravigliosa concordanza tra fenomeni così diversi, che una mol.-gr. di un gas a 0^0 e 760 mm. di Hg (la quale come è noto occupa il volume di litri 22,4) contiene in media 70.10^{22} molecole libere, cioè 700 bilioni di bilioni. E' questo il così detto numero N, o costante di Avogadro.

c. Ho dimostrato nella tav. III della memoria precedente quanti ioni b si formano da 100 molecole iniziali di H_2O alle varie temperature.

Avvalendomi di queste tre conoscenze, ho calcolato la sudetta concentrazione ionica C_i nel seguente modo. Essendo la mol. -gr. di H_2O = gr. 18,016.

$$18,016 : 70,10^{22} = g : x ;$$

x viene ad indicare il numero di molecole libere H_2O fornite da quei pesi g di acqua trovati da Regnault in kg. 1 di aria satura alle varie temperature, riferendole sempre a 0^0 e 760 mm. di Hg. A queste corrisponde il numero di ioni dati dall'equazione:

$$100 : b = x : C_i$$

Dalle due equazioni prese assieme risulta:

$$C_i = \frac{b.g.\ 70.\ 10^{20}}{18,016} = b.\ g.\ 3,88.\ 10^{20}$$

alla temperatura e pressione alle quali si sono determinate g e b.

Nella tavola IV, che segue, riporto i valori di t, g, b e le pres-

sioni tolte dai luoghi che ho ora indicato, e nella colonna C_i quelli che risultano per la concentrazione ionica, cioè per il numero di ioni $\overset{+}{H} + \overset{-}{OH}$ contenuti nella sudetta quantità costante di aria satura di vapore acqueo del peso di kg. 1, il quale, come è noto, occupa allo stato secco il volume di litri 773,4 a 0^{0} e 760 mm. Questo volume varia di poco allo stato umido e nel piccolo intervallo di temperatura preso in esame; perciò il ragionamento fatto per un peso costante di aria a queste varie temperature, può valere pure, con molta approssimazione, per un suo volume costante.

Questi valori di C_i risultano formati da un numero moltiplicato per il fattore comune 10^{20}, che rimane per tutti lo stesso. Per facilitarne la composizione tipografica li riporto come $C_i : 10^{20}$.

TAVOLA IV.

Concentrazione ionica C_i

Numero dei ioni $\overset{-}{OH} + \overset{+}{H}$ *contenuti in Kg. 1 di aria alle temperature da — 20° a 30° ed alle pressioni 760-200 mm. Hg.*

t°	b	mm. 760		mm. 700		mm. 600		mm. 500		mm. 400		mm. 300		mm. 200	
		g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$	g	$C_i : 10^{20}$
		gr.		gr.		gr.		gr.		gr.		gr.		gr.	
— 20	11,58	0,77	34,5	0,84	37,7	0,98	44,0	1,18	45,2	1,46	65,6	1,94	87,1	2,94	131,9
» 15	10,10	1,19	46,7	1,28	50,2	1,49	58,4	1,79	70,2	2,24	87,9	2,99	117,3	4,49	176,2
» 10	7,32	1,76	50,0	1,91	54,2	2,23	63,3	2,68	76,1	3,35	95,1	4,47	126,8	6,72	190,9
» 5	6,24	2,59	62,7	2,81	68,0	3,28	79,4	3,94	95,4	4,94	119,5	6,58	159,1	9,88	239,0
0	5,20	3,75	75,6	4,07	82,1	4,75	95,8	5,71	115,2	7,13	143,8	9,52	192,0	14,33	289,0
+ 5	4,26	5,34	88,2	5,80	95,8	6,77	111,9	8,13	134,4	10,18	168,3	13,60	224,6		
» 10	2,88	7,51	83,9	8,16	91,2	9,53	106,5	11,44	127,8	14,33	160,1				
» 15	2,20	10,43	89,0	11,34	96,8	13,24	113,0	15,91	135,8	19,94	170,2				
» 25	1,50	14,33	83,4	15,57	9,06	18,20	105,9	21,88	127,3						
» 25	0,84	19,47	03,4	21,17	69 0	24,73	80,6								
» 30	0,18	26,18	18,3	28,47	20,0										

Da uno sguardo a questa tavola risulta evidente di essere arrivati così a definire la grande controversia dibattutasi sin'oggi sull'influenza che esercitano la temperatura e la pressione sull'elettricità atmosferica.

Influenza della temperatura. Si sapeva finora soltanto che col crescere della temperatura aumenta la quantità di vapore acqueo contenuto nell'aria satura. Nella Nota precedente ho esposto che il suo grado di ionizzazione al contrario aumenta col diminuire della temperatura, a partire da 32°. I calcoli ora eseguiti col concorso di questi due fattori dimostrano che la concentrazione ionica C_i riesce più elevata tra 5 a 20°. Dentro questo intervallo di temperatura tutti i valori sono molto vicini alla loro media.

Al di sotto di 5° la concentrazione ionica resta ancora elevata sino a 0°, ed alquanto sino a -10°; diminuisce poi rapidamente da -10 a -20°, malgrado l'aumento rapido del grado di ionizzazione, restando sempre dell'ordine di grandezza 10^{20}.

Al di sopra di 20° si trova ancora elevata a 25°, si abbassa rapidamente sino a 30°, restando qui pure sempre dell'ordine di grandezza 10^{20}, per diventare virtualmente nulla a 32°.

Influenza della pressione. — La tavola mostra pure che la concentrazione ionica aumenta con la diminuzione della pressione, seguendo abbastanza da vicino la legge di Boyle, come la quantità di vapore che l'ha fornito; cioè $p \times C_i = K$. Si ha solo piccolo aumento di K col diminuire di p. Per renderlo evidente basterà calcolare i due valori estremi della tavola e quello intermedio:

Tavola V.

p	a −10°		a 0°		a 15°	
	$C_i : 10^{20}$	$p.C_i : 10^{20}$	$C_i : 10^{20}$	$p.C_i : 10^{20}$	$C_i : 10^{20}$	$p.C_i : 10^{20}$
760	50,0	38000	76,6	57456	89,0	67640
500	76,1	38050	115 2	57600	135,8	67900
200	191,0	38200	289,0	57800	—	—

Pertanto se il vapore acqueo si trova nell'atmosfera, come lo è di solito, allo stato non saturo, cioè a maggiore rarefazione, messo

a confronto di quello saturo risulterà costituito da minor numero di molecole intere H_2O; ma il numero dei suoi ioni $\overset{+}{H}$ e $\overset{-}{OH}$ anzichè diminuire sarà leggermente aumentato.

7. Queste due deduzioni acquistano ancora maggiore interesse pensando che, come nelle sostanze disciolte in acqua, così allo stato gassoso le reazioni chimiche debbono avvenire tanto più facilmente quanto maggiore è il numero dei ioni messi a reagire. Per dimostrarlo piglierò in esame alcuni esempi di fenomeni naturali tolti dai tre regni inorganico, vegetale ed animale, riservandomi una più ampia trattazione in altri lavori successivi.

8. Farò notare anzitutto che la concentrazione ionica dell'atmosfera diventa massima e quasi costante alle temperature più adatte allo sviluppo della vita vegetale od animale, cioè dai 5 ai 20°, che si hanno in primavera.

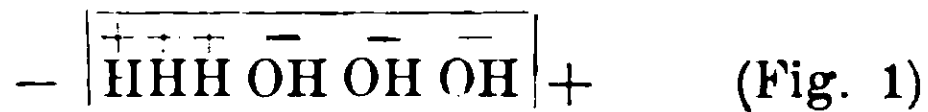
Uscendo da questi limiti decresce tanto più rapidamente in un senso e nell'altro quanto meno compatibile diventa la temperatura con la vita.

Si potrebbe dire quindi che *la vita animale e vegetale è un vero indicatore della concentrazione ionica dell'atmosfera.*

9. Tale notevole ionizzazione del vapor acqueo a temperature e pressioni ordinarie fa supporre che molti processi di riduzione e di ossidazione, che si svolgono a contatto dell'atmosfera, siano di natura elettrolitica. Se ne spiega così, e per la prima volta, alla stregua di sicure nozioni sperimentali, la lentezza e nello stesso tempo la grande facilità con cui avvengono, insoliti con gli altri ordinari mezzi di laboratorio, che non siano quelli elettrolitici.

Di veri apparecchi elettrolitici la natura, nelle sudette condizioni di ionizzazione. ne possiede molti in funzione, dovuti a fenomeni che regolarmente si svolgono; molti altri ne può fare sorgere per cause fortuite. Basterà che una reazione chimica, un attrito, un contatto, un esquilibrio di temperatura o di concentrazione ecc. determini una differenza di potenziale tra due punti perchè tra di essi la natura chiuda istantaneamente il circuito, grande o piccolo che sia, con la sua serie di ioni $\overset{+}{H}$ e $\overset{-}{OH}$, che ha a sua disposizione nell'atmosfera umida che circonda gli oggetti, completando così il suo apparecchio. Quivi pure, come nelle soluzioni, sotto l'impulso della forza elettromotrice, questi ioni subito si orienteranno e si metteranno in moto verso i

poli opposti (Fig. 1); dove arrivati, perderanno la loro carica elettrica, determinando riduzioni ed ossidazioni. ed eventualmente sostituzioni. combinazioni o decomposizioni, del tutto come nelle comuni elettrolisi:

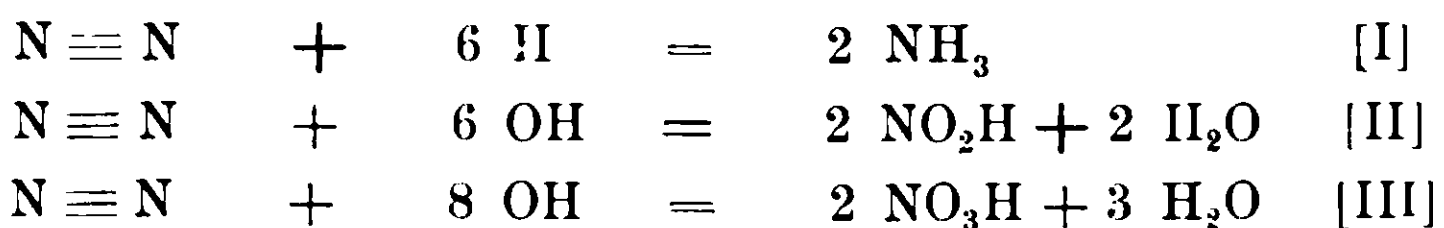
$$- \left| \overset{+}{H}\overset{+}{H}\overset{+}{H}\ \overset{-}{OH}\ \overset{-}{OH}\ \overset{-}{OH} \right| + \qquad \text{(Fig. 1)}$$

10. *Regno inorganico.* — L'influenza che viene ad esercitare sulle dottrine odierne la nuova nozione ora acquistata sulla natura del conduttore elettrico normale dell'atmosfera riguarda molti e svariati processi naturali e tecnici. Mi limiterò oggi a pigliare in esame quanto si possa riferire alla composizione costante dell'aria.

È noto com'essa contenga normalmente del nitrito e del nitrato ammonico, necessario alimento dei vegetali, che l'acqua trascina nei terreni. La combinazione dell'azoto con l'idrogeno o con l'ossigeno, per ottenere rispettivamente ammoniaca ovvero acido nitroso e nitrico, si raggiunge in via sperimentale con difficoltà, p. es. sotto l'azione di una serie di scintille elettriche, ed in condizioni diversamente opportune nei due casi opposti.

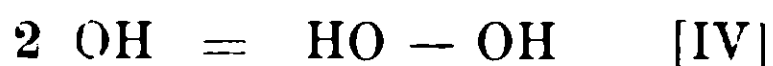
La facilità invece con la quale continuamente si formano questi prodotti nell'atmosfera, sebbene sempre in quantità molto limitata, fa pensare che negli apparecchi elettrolitici adatti, di cui dispone la natura nei tre regni diversi, l'azoto dell'aria al polo negativo venga ridotto dall'idrogeno nascente in NH_3 [I], e nello stesso tempo al polo positivo ossidato dagli ossidrili in HNO_2 [II] e HNO_3 (III]:

$$N \equiv N \quad + \quad 6\ H \quad = \quad 2\ NH_3 \qquad [I]$$

$$N \equiv N \quad + \quad 6\ OH \quad = \quad 2\ NO_2H + 2\ H_2O \qquad [II]$$

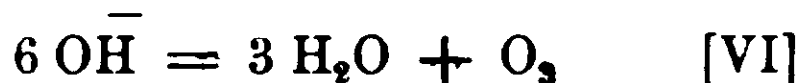
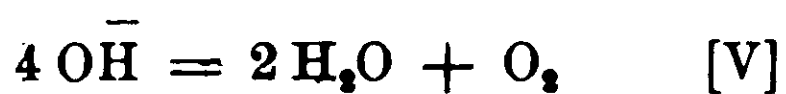
$$N \equiv N \quad + \quad 8\ OH \quad = \quad 2\ NO_3H + 3\ H_2O \qquad [III]$$

donde la formazione dei due sali. E' molto probabile, p. es. che questo processo si compia nelle cellule vegetali, donde la diretla assimilazione dell'azoto dell'aria fatta dalle piante, dimostrata in recenti esperienze [1].

Se nella parte del circuito che funziona da elettrodo positivo due ossidrili, invece di reagire, si uniscono tra di loro, formano acqua ossigenata [IV], anch'essa prodotto costante, per quanto raro, dell'atmosfera :

$$2\ OH = HO - OH \qquad [IV]$$

(1) E. Mameli e G. Pollacci: Atti dell'Istituto botanico di Pavia, *14*. 150.

Finalmente se gli ossidrili, nel perdere la carica, non compiono alcun lavoro nè riescono ad accoppiarsi, si decompongono, dando H_2O e O_2 [V], ovvero O_3 [VI]:

$$4\,\overset{-}{OH} = 2\,H_2O + O_2 \qquad [V]$$

$$6\,\overset{-}{OH} = 3\,H_2O + O_3 \qquad [VI]$$

sempre del tutto come nelle comuni elettrolisi.

Com'è noto l'ozono è anch'esso un costituente normale dell'aria. In quanto alla formazione dell'ossigeno per questa via è da osservare che si era ritenuto finora come una funzione tutta propria delle piante quella di restituire all'aria, durante l'assimilazione del carbonio, l'ossigeno che perde nei vari processi d'ossidazione.

Tale funzione invece ora ci si presenta d'indole assolutamente generale. Può compierla sino a 32° qualunque adatto meccanismo inorganico ovvero organico capace di sviluppare forza elettromotrice. Anche questa importante missione è stata quindi affidata dalla natura al vapore acqueo, il quale la esercita per mezzo della sua spontanea ionizzazione e dei numerosi processi d'elettrolisi che per essa determina. Le piante non rappresentano che uno dei molti casi speciali, forse il più importante. Ne riparleremo qui appresso.

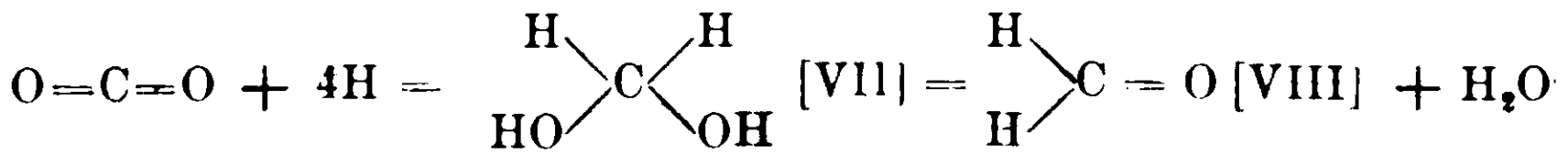
11. *Vegetali.* — Di natura elettrolitica appare subito pure la funzione clorofilliana delle cellule vegetali, che compiono sotto l'azione della luce solare, cioè la riduzione dell'anidride carbonica dell'aria in aldeide formica e la condensazione di questa in idrati di carbonio, con contemporanea emissione di ossigeno.

Questo assieme di fatti importanti non aveva trovato finora riscontro sufficiente in processi chimici ben noti.

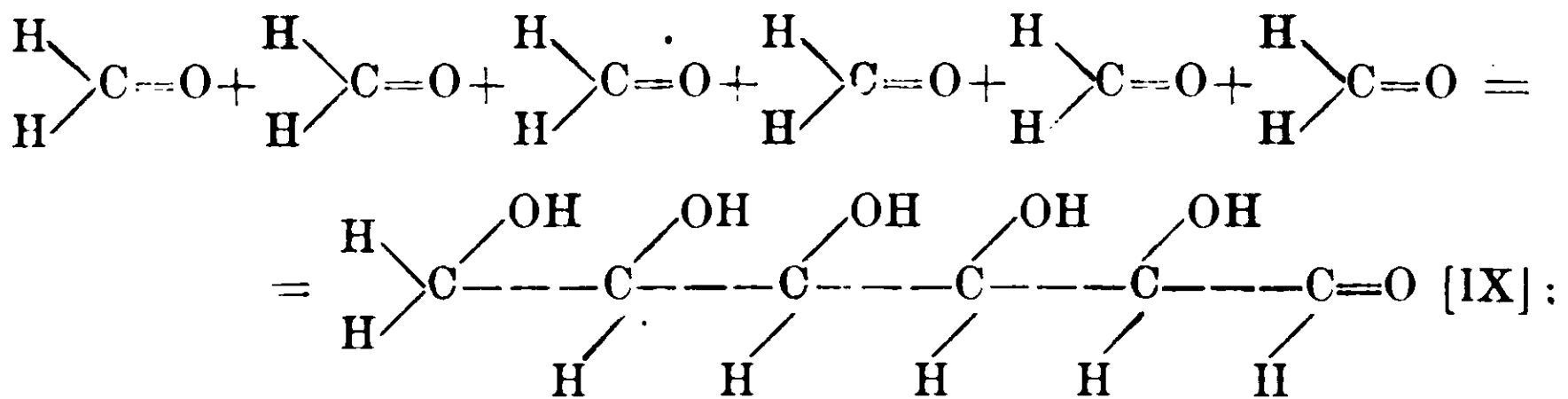
Invece con la nuova nozione acquistata della ionizzazione spontanea si viene a spiegare tutto il meccanismo dell'azione, sino agli ultimi dettagli.

Basterà immaginare anche in questo caso che le cellule vegetali siano capaci di sviluppare forza elettromotrice. I ioni $\overset{+}{H}$ e $\overset{-}{OH}$ ne chiuderanno il circuito nel modo detto sopra, e l'idrogeno nascente che così si produce elettroliticamente ridurrà la CO_2, che forse la clorofilla vale soltanto a fissare, in aldeide formica [VII] e [VIII] [1]:

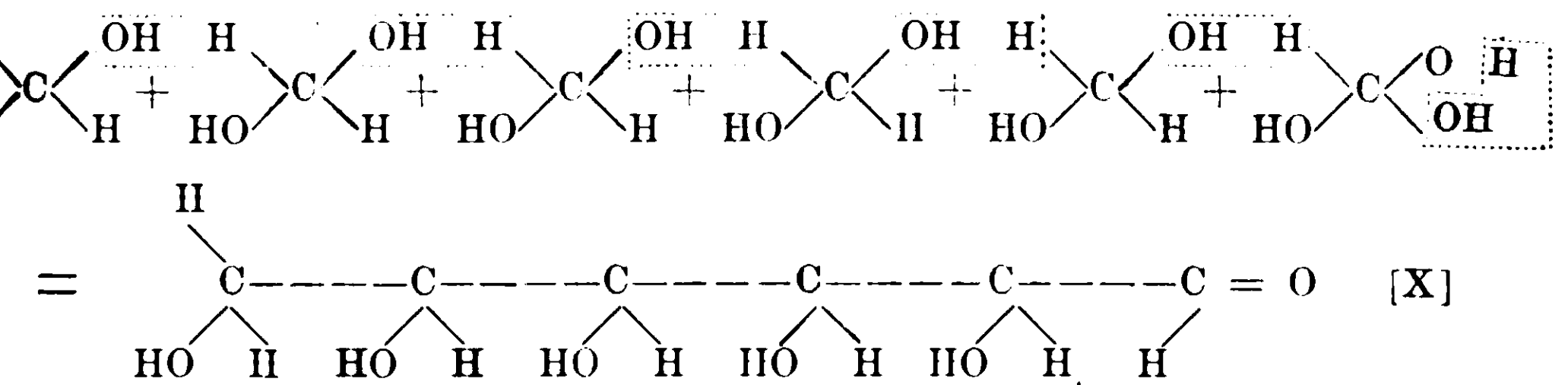
[1] La riduzione dell'ac. carbonico in aldeide formica por elettrolisi fu ottenuta sperimentalmente da Bach, Comptes Rendus, CXXVI (1898). Vedasi G. Pollacci: Elettricità e vegetazione. Atti dell'Istituto botanico di Pavia, XIII. (1907).

$$O{=}C{=}O + 4H = \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \; [VII] = \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C = O \; [VIII] + H_2O$$

La formazione degli idrati di carbonio, p. es. di un esoso, potrà avvenire o per condensazione aldolica del prodotto anidro [VIII]:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}O =$$

$$= \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!-\!-\!\underset{H}{\overset{OH}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H}{\overset{OH}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H}{\overset{OH}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H}{\overset{OH}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H}{\overset{OH}{C}}\!-\!-\!-\!\underset{H}{C}{=}O \; [IX]:$$

o forse senz'altro per diretta eliminazione di acqua tra le molecole dell'idrato [VII], formatosi in primo istante:

$$>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} O \; H \\ OH \end{matrix}$$

$$= \underset{HO\;\;H}{\overset{H}{C}}\!-\!-\!-\!-\!\underset{HO\;\;H}{C}\!-\!-\!-\!-\!\underset{HO\;\;H}{C}\!-\!-\!-\!-\!\underset{HO\;\;H}{C}\!-\!-\!-\!-\!\underset{HO\;\;H}{C}\!-\!-\!-\!-\!\underset{H}{C} = O \quad [X]$$

Si spiegherebbe così perchè l'aldeide formica nelle piante si sia riuscito a constatarla con qualche difficoltà e non sempre, dando origine a non poche controversie.

E come questa, altre riduzioni analoghe possono avvenire; e certamente avvengono al polo negativo delle cellule vegetali, come indicano la constatata emissione di metano dalle piante ([1]), i numerosi prodotti saturi, specialmente ciclici, che forniscono, quali sono p. es. i terpeni, gli ossiterpeni, alcuni alcaloidi ecc.

Ma non è tutto: una parte di questo idrogeno prodotto elettroliticamente dalle cellule vegetali, potrebbe sfuggire alla reazione e venire all'aria allo stato libero, come accade nelle comuni elettrolisi. Così infatti succede. Boehm, Schultze e Deherain ed indipendentemente da loro Egidio Pollacci fin dal 1865 constatarono l'eliminazione d'idrogeno dalle piante. Argomento di ricerche estese ne fece più tardi Gino Pollacci, di lui figlio ([2]).

([1]) G. Pollacci, Atti Istituto Botanico, Pavia (1902) e (1904).
([2]) L. c.

Mentre tutto questo chimismo si svolge al polo negativo delle cellule vegetali, al polo positivo gli ossidrili o compiono delle ossidazioni, ovvero subiscono i processi [IV] [V] e [VI], indicati avanti, che corrispondono appunto alla nota emissione dalle piante di ossigeno e di ozono, ed alla formazione di acqua ossigenata — fatti tutti sui quali oramai sperimentalmente non resta alcun dubbio.

Riunendo quanto ho detto sull'azoto e sull'anidride carbonica si ricava che le piante si debbono considerare come un aggregato di voltametri miliari, capaci di entrare in funzione solo quando la temperatura dell'ambiente, in cui vivono, sia quella necessaria a determinare un'adeguata ionizzazione del vapore acqueo dell'atmosfera, che coi suoi ioni deve chiudere tutti quei minuscoli circuiti.

Da ciò la influenza fondamentale direttiva, che esercita la temperatura sulla vegetazione. Le diversità, relativamente piccole, che si riscontrano nei confini di temperatura utile tra una pianta e l'altra è probabile siano dovute essenzialmente a differenza nella forza elettromotrice che sono capaci di sviluppare le rispettive cellule.

Ciò che avviene allo stato di vapore si ripete in soluzione; pertanto la concezione elettrolitica spiega pure perchè il processo di assimilazione si compia ugualmente sotto acqua nelle piante acquatiche, dove fu constatato la prima volta ([1]).

— Ma le piante, oltre ad assimilare, respirano come gli animali, con assorbimento cioè d'ossigeno ed emissione d'anidride carbonica.

Questo fenomeno è molto più complesso del primo. Dobbiamo ritenere estranei ad esso i processi elettrolitici? Qualche osservazione c'induce a ritenere il contrario.

È stato osservato difatti che alcuni vegetali anche se mancano di ossigeno libero sono capaci d'espirare ancora anidride carbonica e di mantenersi in vita per un po' di tempo. Per esempio le piantine di fave (Vicia Faba) messe in atmosfera d'idrogeno espirano per ore ed ore tanto acido carbonico quanto ne darebbero in un atmosfera ossigenata.

A spiegare tale fenomeno si è ammessa la produzione di sostanze talmente avide di ossigeno da toglierlo dalle sue combinazioni alla sostanza protoplasmatica. Costituiva questa la dottrina della così detta

([1]) Strasburger, Trattato di Botanica. Trad. Avetta, Milano **(1914), 219.**

respirazione intramolecolare. L'artifizio è troppo evidente per risparmiarmi di confutarla.

Che cosa di più semplice invece di ammettere che l'ossigeno sia fornito elettroliticamente dell'ione $\overline{OH}$ del vapor acqueo, mentre l'ione $\overset{+}{H}$ nello stesso tempo compie riduzioni ovvero passa allo stato libero?

11. *Animali.* — Nel regno animale i fenomeni che si svolgono sono più complessi e le ricerche meno progredite. Tenterò tuttavia di tracciare fin da ora quale influenza possa esercitare pure su questi esseri viventi la ionizzazione spontanea del vapor acqueo dell'atmosfera.

a) *Polmoni.* Negli alveoli polmonali degli animali a sangue caldo fenomeni di ossidazione e riduzione di natura elettrolitica non ne dovrebbero avvenire, se conservassero la temperatura normale di 37°, perchè superiore ai 32° a cui la ionizzazione del vapor acqueo si può ritenere virtualmente cessata.

Se però si tien conto del senso di facile respirazione che si prova in ambiente freddo; ed invece di quello di affanno, vera fame di ossigeno, che conduce talvolta anche alla morte, caratteristico pei climi umidi e le temperature superiori ai 32°, diventa probabile che la temperatura degli alveoli debba risentire non poco dell'influenza di quella dell'atmosfera, e con essa la natura del chimismo che vi si compie.

Nel fatto numerose esperienze eseguite sull'uomo o su animali hanno dimostrato che i processi di ossidazione dell'organismo aumentano entro determinati limiti, quando la temperatura esterna si abbassa; e diminuiscono se s'inalza (1).

La struttura dell'albero bronchiale è si fatta da rendere possibile tale influenza, perchè presenta all'aria brevissimo percorso unito ad una grandissima superficie, che viene calcolata mq. 81 a 90 (2), cioè circa 60 volte maggiore di quella cutanea. È adatto quindi allo sviluppo di azioni immediate da parte dei ioni del vapor acqueo, che arrivano con l'aria.

Inversamente il vapor acqueo emesso dalla superficie alveolare,

(1) Luciani, Fisiologia dell'uomo, III ed., vol. V, 77.

(2) Zuntz e Loewy, Manuale di fisiologia umana, trad. Brunacci, Torino (1914), 470; Testut, Traité d'anatomie humaine (1901), IV, 440.

caldo a 37° e contenente già alquante molecole dimere (diidrolo) viene a limitare tale azione sino al grado tollerato dall'organismo.

Non si potrebbe, in vero, immaginare congegno migliore per potere a volontà, in ogni istante, come sono gli atti respiratorii, e con la medesima sostanza accendere in vari punti, limitare o spegnere il fuoco!

Pertanto se le combustioni che avvengono negli organismi animali per mezzo dell'ossigeno saranno attive, sarà notevole l'eliminazione di vapore acqueo dalla superficie alveolare e sarà fatta retrocedere rapidamente la ionizzazione del vapore acqueo dell'atmosfera, ed impedito o molto limitato l'intervento dei suoi ioni nei fenomeni respiratori. Il contrario avverrà nel caso opposto; e come nello stato normale così in quello patologico, cioè nella febbre o nel collasso, con tutti i vantaggi e pericoli che possono derivare dall'intervento o meno nel chimismo alveolare dall'idrogeno nascente dall'ione $\overset{+}{H}$, oltre di quello dell'ossigeno fornito dall'ossidrile, che chiarirò in parte più avanti.

— Si trovano poi in letteratura parecchie osservazioni di vario ordine, di molto interesse. Per citarne qualcuna, Pflüger [1] trovò che le rane in un ambiente privo di ossigeno non muoiono subito asfissiate, ma vivono ancora per un certo tempo, continuando ad emettere anidride carbonica.

Nei pesci che vivono nelle grandi profondità è stato rinvenuto nella vescica natatoria fino l'80 % d'ossigeno, che raggiunge quindi una pressione parziale immensamente superiore a quella della piccola quantità che se ne trova disciolta nell'acqua ambiente [2].

Non credo occorra altro per poter dire che questi e parecchi altri fenomeni della stessa natura, alcuni dei quali frequenti in patologia e finora oscuri, sono il risultato di ovvii processi elettrolitici, che si compiono con procedimenti analoghi a quelli illustrati nelle piante.

b) *Derma.* Fin da ora possiamo ammettere che si svolgano processi elettrolitici sul derma, la cui temperatura risente di più di quella dell'atmosfera, qualunque possa essere la sua protezione. Anche in questo caso deve trattarsi non soltanto di riduzione ed ossidazione,

(1) Strasburger, l. c., 218.
(2) Z. e L., l. c., 477.

ma anche di decomposizione o sintesi. Senza entrare nel complesso problema della funzione vicaria respiratoria compita dal derma, di tali processi elettrolitici danno prova il rapido accrescimento dei tessuti che lo costituiscono (epitelio, peli, unghia) [1], che non trova riscontro in quello dei tessuti interni, e certe formazioni anormali. quali p. es. l'ispessimento epidermico (callo) delle parti del corpo animale sottoposto ad un attrito — sorgente come esso è di forza elettromotrice —; lo sviluppo di tumori in regioni del corpo pure sottoposte ad attrito o più intenso chimismo di natura diversa (epitelioma dei fumatori, fibroma ed altri tumori del muso di tinca etc.)

Forse una nuova terapia d'isolamento elettrico potrà arrestarne lo sviluppo o impedirlo del tutto — non diversamente di quello che già in parte si pratica nelle comuni malattie della pelle, con le pomate, nelle quali la virtù curativa anzichè al farmaco appare ora probabile doversi attribuire all'eccipiente (vasellina o altro), che, isolando appunto elettricamente i tessuti dall'aria, ne fa cessare i processi elettrochimici degenerativi o di neoformazione.

Nel derma poi va a finire tutta una sottilissima rete di vasi capillari e di fibre nervose periferiche della cui funzione nei riguardi dell'atmosfera ancora poco o nulla si conosce di ben definito; pur essendo notizia ovvia quali e quanti disturbi funzionali dell'uomo sono in relazione con le condizioni di umidità, di temperatura e di pressione dell'atmosfera (le così dette forme reumatiche etc.).

12. In tutto quanto ho accennato sommariamente sugli organismi vegetali ed animali son partito dall'ammettere che le cellule siano capaci di fornire forza elettromotrice.

È ammissibile tale ipotesi? Credo non vi possa essere oramai più dubbio. Non può parlarsi di un'ipotesi, bensì di un fatto ben definito.

Dalle classiche esperienze di Galvani e Volta della fine del secolo XVIII a quelle di Nobili, Matteucci e Du Bois-Reymond della prima metà del secolo scorso, alle più recenti di Hermann, Hering, Galeotti, Fano, Pollacci e di molti altri, che tutti i trattati di fisiologia animale o vegetale più o meno riportano [2] è risultato concordamente

(1) Luciani, l. c., vol. II, 536.
(2) Luciani, l. c., III, 80; Z. e L., l. c., 370.

che i tessuti organici sviluppano forza elettromotrice; e con vari mezzi sensibili si è riusciti talvolta anche a misurarla. Variano soltanto tra uno studioso e l'altro gli apprezzamenti sulle condizioni e la natura delia causa che la determinano, che la farebbero aumentare in alcuni casi, diminuire o sparire, secondo qualcuno, in altri, se quest'ultima credenza non sia da attribuire ad insufficiente sensibilità degli apparecchi usati da tale autore.

Limitandomi a citare qualche dato di maggiore importanza per il caso nostro, Matteucci e Du Bois-Reymond ammisero l'esistenza di « correnti elettriche di riposo » e la formazione di correnti opposte che dissero « oscillazione negativa » in condizioni speciali, p. es. nel lavoro. Sceverando le esperienze di Hermann dalle interpretazioni da lui date, evidentemente erronee, risulta in modo non dubbio che in un tessuto leso aumenta la forza elettromotrice, che ne facilita la riparazione.

Hering attribuisce lo sviluppo della corrente vegetale o animale ai cambiamenti chimici a cui va soggetto il protoplasma. La direzione della corrente sarebbe determinata dalla natura delle reazioni e cioè le parti del protoplasma in fase di assimilazione sarebbero elettropositive rispetto a quelle che si trovano in fase di disassimilazione; e ciascuna parte presenterebbe alternativamente carattere positivo o negativo. Questa ipotesi ha sviluppato Biedermann nella sua elettrofisiologia.

Altri considerano la corrente elettrica dei tessuti e degli organi della stessa natura di quelle che si generano nelle pile di concentrazione. Evidentemente l'ammettere una causa non costringe ad escludere l'altra. Anzichè di controversia sull'esistenza o meno del fenomeno si può parlare di ricerche fatte in direzione diversa per definirlo completamente.

Come nei tessuti, tali dislivelli, che danno origine allo sviluppo di forza elettromotrice debbono determinarsi anche nelle cellule, che ne costituiscono le unità elementari, con le dovute variazioni da cellula a cellula provocate dal loro metabolismo.

13. Delle nozioni ora acquistate, che ci hanno permesso di collegare alquanto il funzionamento fisiologico dei vegetali e degli animali tenterò avvalermi, nel terminare questa memoria, per dare un primo schema sperimentale del meccanismo della vita.

Ed in vero negli organismi monocellulari p. es. non si presenta

dissimile da quello di un apparecchio elettrolitico, al quale l'atmosfera potesse fornire continuamente la materia da lavorare (CO_2, N_2, etc.) e i ioni $\overset{+}{H}$ e $\overset{-}{OH}$ che lo mantengono in funzione elettrochimica un certo tempo, chiudendone il circuito col protoplasma, a partire dal dislivello di potenziale tra due punti portato con la nascita.

Con tale disposizione, completando le nostre conoscenze ai fini della vita, al polo negativo l'idrogeno nascente nel trasformare l'anidride carbonica in idrati di carbonio, ed altro, verrà formando del materiale combustibile. Invece al polo positivo l'ossigeno nascente fornito dai ioni $\overset{-}{OH}$ andrà bruciando la quantità iniziale che esisteva di tali prodotti. Somministrerà così a quel piccolo essere energia termica ed elettrica.

Pertanto nel primo istante, mentre il deposito di combustibile in formazione si andrà arricchendo in un polo, quello portato con la nascita tenderà ad esaurirsi nell'altro. Nello stesso tempo la controcorrente, osservata dai sudetti fisiologi, andrà diventando sempre più intensa sino ad arrivare all'inversione dei poli. Avvenuto questo fenomeno, incomincerà a bruciare il nuovo deposito di combustibile formatisi e ad arricchirsi al polo opposto l'altro già esausto, sino ad una nuova inversione dei poli; e così sempre avanti con vece alterna di funzione tra questi due punti del protoplasma, tra i quali continuerà così a persistere dal primo all'ultimo istante della vita un certo dislivello di potenziale, che viene perciò a confondersi con la vita medesima.

In alcuni esseri viventi i due fenomeni opposti ed alterni di accumulo da una parte e consumo dall'altra possono equivalersi. Tali organismi riusciranno sufficienti a se stessi, finchè l'aria continuerà a fornire loro CO_2, N_2, $\overset{+}{H}$, $\overset{-}{OH}$.

In altri prevale la formazione del deposito (vegetali). In altri invece al polo negativo vengono trasformati in prodotti più adatti alla combustione quelli che vi pervengono dall'esterno. Così elaborati bruceranno non soltanto per mezzo dell'ossigeno atomico O fornito dai ioni OH; ma anche con quello molecolare O_2, meno attivo, proveniente dall'aria. È questo il processo che avviene negli animali superiori.

Da qui l'autonomia funzionale, di cui, com'è noto, godono gli elementi morfologici che costituiscono i tessuti vegetali ed animali ([1]).

14. Nessuno, per quanto io sappia, aveva pensato finora che i fenomeni biologici illustrati in questa Memoria fossero in relazione con lo stato elettrico dell'atmosfera. Perciò ho creduto bene darvi la preferenza neil'incominciare a trattare l'applicazione della nuova conoscenza della ionizzazione spontanea del vapore acqueo ai vari campi del sapere.

In un prossimo lavoro mi occuperò dei fenomeni elettrici più appariscenti dell'atmosfera, quali gli uragani, l'aurora boreale etc. sui quali molto si è sperimentato, ma ancora più scritto e discusso, per la mancanza che si era avuto finora di un'idea o di un fatto di natura direttiva.

Pavia — Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1915.

([1]) Tra questi Luciani, l. c., I, 13 cita i seguenti fenomeni:

a) La sopravvivenza per un certo tempo di parti staccate da un organismo vivente;

b) La non contemporaneità della morte dei diversi tessuti ed organi componenti l'organismo sudetto;

c) La localizzione degli effetti dei veleni e delle cause morbigene:

d) La possibilità delle trapiantazioni e degli innesti di tessuti ed organi;

e) La possibilità di moltiplicare non solo i vegetali, ma anche alcuni animali policellulari inferiori, per esempio le idre di acqua dolce, mediante la divisione di essi in più seguenti.

Sulla costituzione del tetressido di azoto e sui prodotti che forma con quantità limitata di acqua.

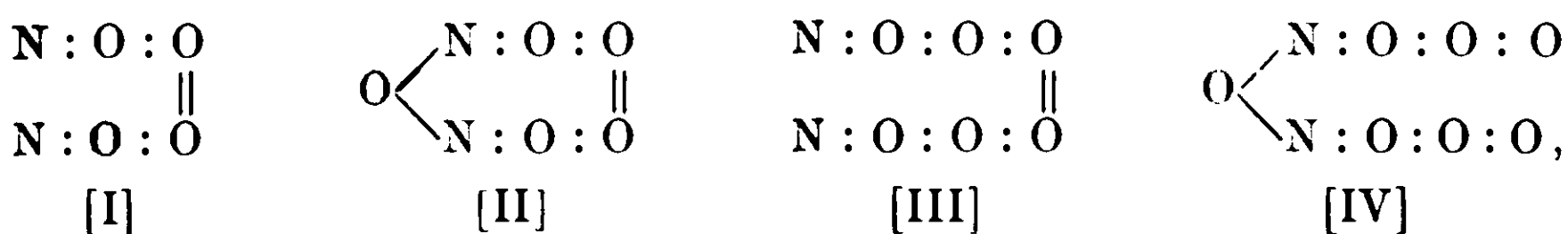
Nota II sui composti ossigenati dell'azoto

di GIUSEPPE ODDO [1]

Parecchi fatti, alcuni dei quali hanno bisogno di decisiva conferma, hanno richiamato in questi ultimi anni l'attenzione sui composti ossigenati dell'azoto in genere, e più specialmente su quelli superiori.

La maggior parte di essi sono stati pubblicati nella polemica dibattutasi tra F. Raschig [2] e G. Lunge [3] intorno al processo delle camere di piombo; e riguardano la velocità, a quanto pare notevolmente diversa, sia di NO ad ossidarsi in N_2O_3 ovvero in N_2O_4, sia di questi due ultimi ossidi a disciogliersi in acido solforico e negli alcali, che indicherebbero notevole diversità nella loro costituzione.

Ha sostenuto ivi Raschig, basandosi su alcune sue esperienze, tra le altre cose, p. es., che per ossidazione diretta di NO con eccesso di aria (e quindi anche nei processi tecnici delle camere di piombo, della rigenerazione dell'acido nitrico e della preparazione dell'acido nitrico dall'aria) si formano in primo istante un isotetrossido, un isopentossido, un exossido ed un eptossido di azoto. A questi nuovi corpi intravisti attribuisce rispettivamente le formole di costituzione [I], [II], [III] e [IV]:

```
N : O : O              N : O : O       N : O : O : O              N : O : O : O
        ||          O<         ||                  ||          O<
N : O : O              N : O : O       N : O : O : O              N : O : O : O,
   [I]                  [II]               [III]                      [IV]
```

perchè trattati con gli alcali tutti darebbero ossigeno e nitriti.

— Nel 1913 B. e M. Baker [4] fecero l'interessante osserva-

[1] Vedi Nota I. G. Oddo e M. Cesaris. Azione dell'acido nitroso sulle ammine. Gazz. chim. ital., *44*, II, 209 (1914).

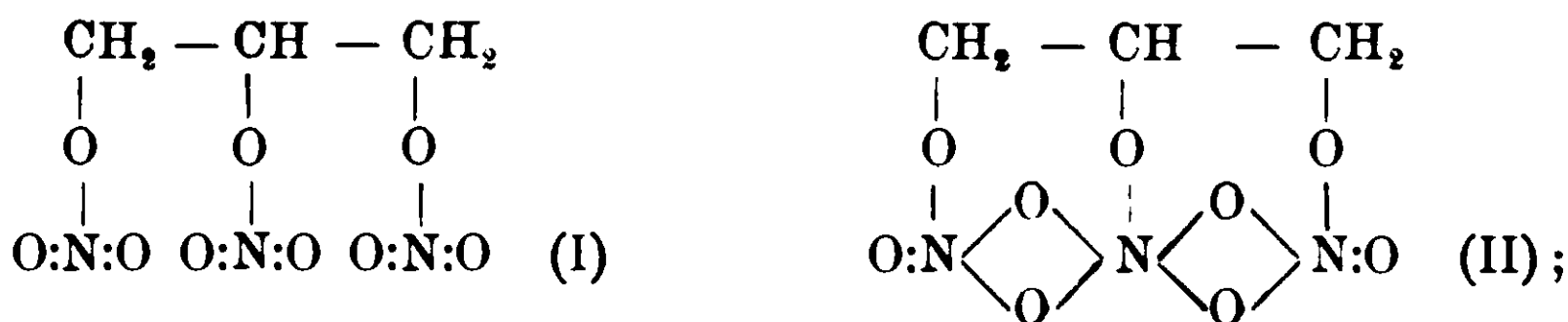
[2] Chem. Zentr., (1904), II, 1482; (1905), I. 49 e II. 932. (1907), II, 490; (1909), I, 493. Vedi anche F. Foester ed I. Blich, Chem. Zentr. (1910), II, 1862.

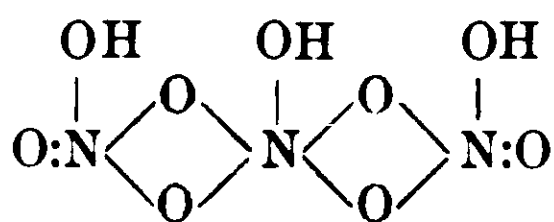
[3] Chem. Zentr. (1906). II. 366; 1908, 1, 492 e 493. Vedi inoltre E. Muller, Zeit. anorg. Chem.. *86*, 230 (1914).

[4] Chem. Zeutr., 1913. 1. 1085. Vedasi anche B. M. Jones. Jour. chem. Soc., London (1914) 2310.

zione che il triossido N_2O_3 ed il tetrossido di azoto N_2O_4, conservati a lungo in tubo chiuso alla lampada in presenza di P_2O_5, perciò esenti di umidità, acquistano p. e. 42°,5-43° il primo, e 69° il secondo; mentre, com'è noto, i due prodotti ordinari alla medesima pressione, cioè quella atmosferica, bollono rispettivamente a -2 e 22°. L'uno e l'altro quindi si polimerizzano. Non è privo d'interesse notare che subiscono tale fenomeno in condizioni perfettamente opposte a quelle che si richiedono per l'anidride solforica, com'io ebbi a dimostrare alcuni addietro [1], e ne darò presto conferma.

— Un altro fatto di notevole importanza mi limiterò ancora a mettere in vista cioè la trasformazione isomerica che subisce la nitroglicerina, constatata recentemente da H. Hibbert [2], per cui da una forma labile (I) l'A. crede si passi a quella stabile (II):

```
 CH2 — CH  — CH2              CH2 — CH  — CH2
  |     |     |                |     |     |
  O     O     O                O     O     O
  |     |     |                |  /O\ |  /O\ |
O:N:O O:N:O O:N:O   (I)      O:N<   >N<   >N:O   (II);
                                 \O/    \O/
```

Il prodotto preparato da recente conterrebbe molta parte della (I) e poco della (II). La nitroglicerina stabile, quella che si trova nei migliori esplosivi, sarebbe perciò l'ester di un acido trinitrico, avente la costituzione biciclica:

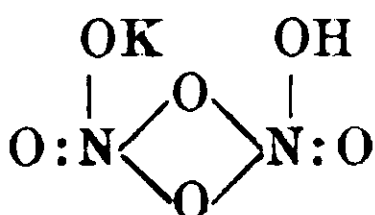
```
  OH     OH     OH
  |  /O\  |  /O\  |
O:N<    >N<    >N:O
    \O/     \O/
```

il quale anch'esso, come gli acidi nitroso ed il nitroidrossilamminico, non esiste allo stato libero.

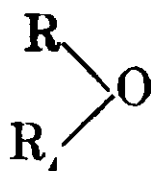
Ammettendo questo, potremo considerare senz'altro, io credo, il noto nitrato biacido $KNO_3.2HNO_3$ come il sale monopotassico di tale acido trinitrico [3]; ed il nitrato monoacido, pur esso noto, come quello dell'ac. dinitrico di costituzione analoga:

(1) Gazz. chim. ital., *31*, II, 158 (1901) e Bull. Soc. chim., *26*, **897** (1901).

(2) Chem. Zentr., (1913), II, 1281; (1914), I, 2094 e II, 1097.

(3) Gmelin-Kraut, Handbuch anorg. Chem., VII Auf., B. II, A. I, 38.

$$
\begin{array}{c}
\text{OK} \quad\quad \text{OH} \\
\text{O:N} \langle \text{O}_2 \rangle \text{N:O}
\end{array}
$$

Questi pochi cenni letterari credo bastino a dimostrare come oramai mal si possa contenere negli stretti antichi limiti del tipo acqua:

$$
\begin{matrix} R \\ R_{1} \end{matrix} \rangle O
$$

la trattazione strutturistica degli ossidi e dei rispettivi idrati dell'azoto, — trattazione interessante, come poche altre lo sono uguali nella chimica, tra le altre cose, come abbiamo visto, per la grande importanza dei processi industriali ad essa connessi, che attendono tutti ancora, più o meno, una sodisfacente ed utile interpretazione teorica.

Ho voluto pertanto ripigliare lo studio sperimentale del tetrossido di azoto N_2O_4 sotto alcuni dei nuovi punti di vista a cui si presta per lo svolgimento sperimentale di questa tesi.

Nell'esporre le singole parti del lavoro, dirò anche dei precedenti storici di ciascuna questione; e raccoglierò poi alla fine le conclusioni su tutti i risultati ottenuti.

II.

Preparazione del tetrossido di azoto puro e suoi caratteri.

In tutte queste ricerche ho fatto uso di tetrossido di azoto in parte preparato in laboratorio per decomposizione col calore del nitrato di piombo, con rendimento piuttosto scarso; in parte proveniente dalla Casa Schuchardt di Gorlitz [1].

Il prodotto quando contiene ancora idrati si presenta di colorito verde oscuro e talvolta anche bruno verdastro, mentre i vapori sono rosso-rutilanti; e bolle irregolarmente da circa 22° in su. Per la purificazione occorre usare apparecchi saldati alla lampada, ovvero a smeriglio, evitando qualunque giuntura in gomma elastica, che viene facilmente disciolta.

La disidratazione completa per mezzo di P_2O_5 è molto lenta. Dopo cinque ore di ricaduta resta ancora notevole porzione che bolle al di sopra di 24°; però questa, lasciata a ricadere ancora per pa-

[1] E' l'« Acid Subnitric anydric » di quel catalogo.

recchie ore (circa 20) su P_2O_5 fornisce di nuovo alla distillazione prodotto a p. e. 22-24°. Ridistillando assieme tutte le frazioni raccolte sino a 24°, passa la massima parte a 22-23°. con la nota parziale dissociazione. Temperatura d'ebollizione quasi uguale, a pressione ordinaria, era stata data da Thorpe (21,6), Nadejdin (22,6) e più recentemente da Ph. A Guye e G. Drouginine (22) [1].

I valori più elevati di 22-23°. che ne hanno pubblicato parecchi altri sperimentatori anche di prossima data, debbono attribuirsi senza dubbio ad incompleta disidratazione del prodotto da loro usato.

Ottenuto a questo modo anidro, prima d'impiegarlo per le esperienze che descriverò veniva cristallizzato tre volte parzialmente, con decantazione delle acque. Con una buona miscela di ghiaccio e sale, o meglio ghiaccio ed acido cloridrico, cristallizza facilmente anche senza innesto, com'era stato osservato da Bruni e Berti [2]. Tuttavia quando ne ho dovuto purificare notevoli quantità ho trovato conveniente, contro ogni evenienza, tenere a disposizione un po' d'anidride carbonica solida per provocare subito in un punto, al momento opportuno, la formazione dei primi cristalli, e quindi lasciar continuare la cristallizzazione nel miscuglio ghiaccio e sale. È un metodo nuovo questo d'innesto, che ho trovato utile anche nella crioscopia di precisione di sostanze fortemente igroscopiche, come mostrerò in altro prossimo lavoro.

Così completamente purificato, a temperatura ordinaria si presenta come liquido limpido, di color rosso caratteristico, che congelò in crioscopo a -9°,04, p. f. trovato già da tempo da Peligot [3]. Le cifre ancora più basse date da molti altri sono da attribuire tutte a minor grado di purezza da loro raggiunto.

Il prodotto puro, quando è cristallizzato, si presenta alla periferia come massa ialina compatta, incolora; nella parte centrale, ultima a congelarsi, offre delle screpolature, le quali talvolta danno la parvenza di cristalli. Non è facile definire ad occhio nudo se ve ne siano veramente. Man mano che s'innalza la temperatura del bagno, prima d'arrivare alla fusione, le parti superiori del gelo, più facilmente, cominciano a colorarsi in giallognolo: sembra si tratti di una solu-

(1) Journ. de Chim. Phys. 8. 510 (1910).
(2) Gazz. chim. ital., *30*, II, 151 (1900).
(3) Gmelin-Kraut, l. c., I, I, 282.

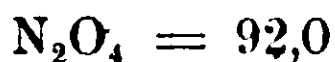
zione solida di NO_2, che comincia a formarsi nella N_2O_4 ancora solida. Si presenta poi tutto giallo quando è fuso, per passare in seguito gradatamente al rosso a temperatura ordinaria.

Fatto degno di nota, non rilevato da alcuno finora, è che il tetrossido d'azoto nel solidificarsi diminuisce notevolmente di volume.

Per poterlo conservare anidro e puro il prodotto veniva diviso in tubi da chiudere alla lampada, ovvero in piccole boccette a buon tappo smerigliato, che ne contenevano circa gr. 20 ciascuna, e queste si mantenevano in essiccatore su anidride fosforica. In tale modo il colorito rosso, che, come ho detto, è caratteristico del prodotto puro, resta inalterato anche dopo parecchi mesi; mentre invece diventa verdognolo se si va idratando.

III.

Determinazione del peso molecolare del tetrossido d'azoto in solventi diversi

$$N_2O_4 = 92,0$$

Si riscontrano in letteratura finora solo le determinazioni eseguite da Ramsay fin dal 1888 ([1]) in soluzione nell'acido acetico. Per concentrazioni varianti tra 0,92 e 9 $^0/_0$ ricavò il valore teorico, o quasi, richiesto per N_2O_4.

Più estese ricerche sono state eseguite da Cundal ([2]) sul tetrossido di azoto in soluzione, col metodo colorimetrico. Impiegando 14 solventi diversi, come per esempio $CHCl_3$, CS_2, acido acetico ecc. e soluzioni a circa il 3 $^0/_0$ trovò a 20° che il grado di dissociazione di N_2O_4 in NO_2 variava tra l'uno e l'altro dal 8 al 26 $^0/_0$.

Ho voluto perciò ripetere le determinazioni crioscopicbe in soluzione in acido acetico (f. 17°), ed eseguirne altre con nitrobenzina (f. 5°,3) e benzolo (f. 5°,5). Ho potuto così dimostrare che *lo stato molecolare di questa sostanza varia con la temperatura e la natura del solvente.*

Usai l'acido acetico puro Kahlbaum, dopo averlo cristallizzato parzialmente più volte, con decantazione della parte rimasta fusa. Il nitrobenzolo mi fu fornito dalla Casa C. Erba di Milano. Lo purificai

([1]) Jonrn. Chem. Soc., *53*, 621 (1888).

([2]) Berichte Referate, *25*, 492 (1892) e *29*, 265 e 831 (1896).

lavandolo più volte con acqua distillata, diseccandolo su cloruro di calcio fuso e distillandolo a pressione ridotta. Il prodotto raccolto a temperatura costante venne congelato frazionatamente tre volte, sempre con decantazione delle acque madri. Il benzolo era della Casa Kahlbaum, esente di tiofene. Fu lavato con acqua, fatto ricadere su sodio, raccolto a temperatura costante e congelato anch'esso tre volte parzialmente con decantazione.

Data la volatibilità dell'N_2O_4, eseguii tutte le esperienze impiegando per le aggiunte successive soluzioni titolate, preparate sempre il giorno stesso; quantunque, specialmente quelle in nitrobenzolo, si potessero conservare abbastanza a lungo quasi inalterate.

1) *In acido acetico glaciale*

K = 39

	Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M.
1.	14,7222	0,1983	1,3469	0°,600	87,5
2.	16,1476	0,4305	2,6660	1 ,330	78,1
3.	14,4774	0,2310	1,5955	0 ,758	82,0
4.	15,6348	0,4195	2,6831	1 ,322	79,1
5.	17,3039	0,6914	3,9956	2 ,021	77,1

I risultati da me ottenuti differiscono un poco da quelli di Ramsay, e si accordano con le sudette osservazioni colorimetriche di Cundal. Esse dimostrano che alla temperatura di fusione del solvente (17°) si trova già in soluzione discreta parte di N_2O_4 dissociata in NO_2. Il fatto che questa quantità dissociata aumenta con la concentrazione, quantunque diventi più bassa la temperatura di congelamento, mostra che la dissociazione è accompagnata da combinazione col solvente.

2) *In nitrobenzolo*

K = 69

	Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M.
1.	15,1079	0,5852	3,8734	2°,873	92,9
2.	16,0382	0,6986	4.3618	3 ,190	94,3
3.	16,1256	0.6416	3,9780	2 ,964	92,3
4.	18,2812	0,9758	5,3377	3 ,886	94,7
5.	18,2021	0,6775	3,7221	2 ,706	94,8

Malgrado tutte le concentrazioni siano riuscite alquanto elevate, il peso molecolare è risultato sempre normale per N_2O_4, o di poco superiore. Non si può tuttavia giudicare con sicurezza che il grado di dissociazione in 2 NO_2 sia nullo al p. c. di questo solvente. È molto probabile invece, per il comportamento col solvente successivo, che, se esso sussiste in piccola misura, venga compensato dal fenomeno opposto di aggregazione di due molecole di N_2O_4 tra loro, che avverrebbe simultaneamente nella medesima soluzione, con piccola prevalenza di quest'ultimo.

3) *In benzolo*

K = 51,2

Alcune di queste determinazioni furono eseguite in serie, altre isolatamente; queste ultime servirono per lo studio ulteriore dell'azione dell'acqua e dell'alcool etilico.

In serie

	Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M.
1.	11,5352	0,1750	1,5170	0°,848	91,6
2.	12,0078	0,2820	2,3484	1 ,278	94,0
3.	13,0778	0,5243	4,0090	2 ,154	95,2
4.	12,5869	0,1958	1,5555	0°,840	94,8
5.	13,8943	0,4918	3,5398	1 ,905	95,1
6.	15,9101	0,9482	5,9597	3 ,120	97,8

Determinazioni isolate

	Solvente	Sostanza	Conc.	Abb. term.	M.
7.	11.5980	0,3450	2,9746	1°,661	91,7
8.	11,7749	0,0899	0,7634	0 ,420	93,0
9.	12,6740	0,0991	0.7810	0 ,421	95,0
10.	12,4520	0.2100	1,6864	0 ,924	93,4
11.	13,4715	0.2330	1,7295	0 ,981	90,2

Il peso molecolare a piccole concentrazioni risulta dunque normale, ma cresce con l'aumentare della concentrazione. Ciò si rende meglio manifesto calcolando per differenza le determinazioni delle due serie precedenti:

Calcolate per differenza :

1.	11,5352	0,1750	1,5170	0°,848	**91,6**
2.	12,0078	0,1070	0,8910	0 ,430	**106,1**
3.	13,0778	0,2423	1,8527	0 ,876	**108,2**
4.	12,5869	0,1958	1,5555	0°,840	**94,8**
5.	13,8940	0,2960	2,1383	1 ,065	**102,7**
6.	15,9101	0,4564	2,8686	1 ,215	**120,8**

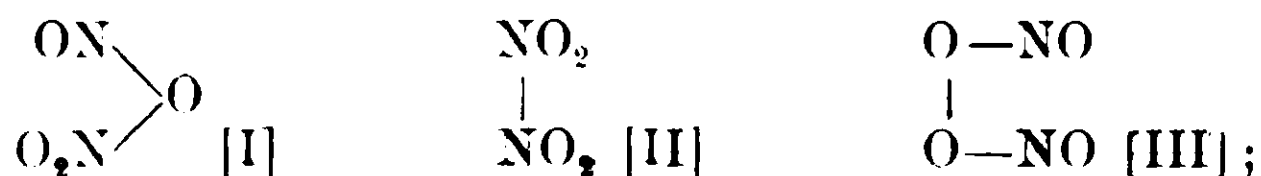
Il tetrossido d'azoto ha quindi tendenza a polimerizzarsi oltre che allo stato secco, come mostrarono i due chimici Baker (l. c.), anche in soluzione.

IV.

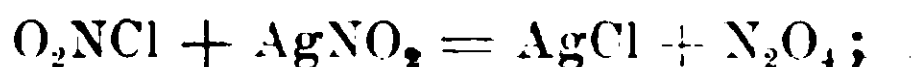
Costituzione del tetrossido di azoto ed azione su di esso di piccole quantità di acqua.

Ricerche speciali, dirette a dimostrare la costituzione del tetrossido di azoto non può dirsi che se ne riscontrino veramente in letteratura.

Fondandosi su alcuni fatti occasionalmente scoperti e procedendo più che altro per analogia, sino a pochi anni addietro si erano proposte le seguenti tre formole (¹) :

ON╲
  ╲O
O₂N╱ [I]   NO₂ | NO₂ [II]   O—NO | O—NO [III] ;

Più comunemente si è adottata la prima, che lo rappresenta come anidride mista nitrosa-nitrica.

A sostegno di essa si sono addotti principalmente il processo di sintesi :

$$O_2NCl + AgNO_2 = AgCl + N_2O_4 ;$$

la formazione di N_2O_4 per azione del solfato acido di nitrosile sul nitrato potassico ; ed il comportamento di N_2O_4 come nitrato di nitrosile con le basi aromatiche, con le quali in soluzione benzenica dà nitrato del diazonio, corrispondente al radicale arrilico, ed acqua.

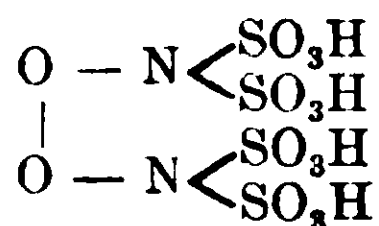
(¹) Gmelin-Kraut. l. c., I. I, 272 e seguenti.

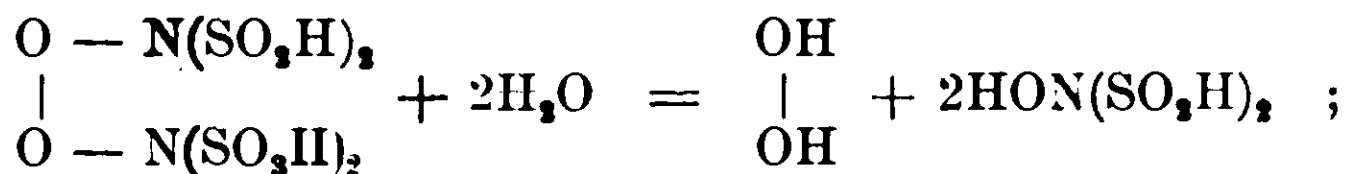
Sul processo di sintesi è da osservare che ignoriamo se al nitrito d'argento spetti la formola $AgNO_2$, ovvero $AgO \cdot NO$, ovvero ancora un'altra a tipo mesoidrico, cioè avente l'atomo di Ag in mezzo tra O e N, come farebbe supporre il suo comportamento con i ioduri alcoolici, coi quali, com'è noto, dà un miscuglio di ester nitroso e di nitroderivato. La formazione poi di N_2O_4 e la reazione diazoica possiamo interpretarli, non meno bene, con altre formole, come p. e. una di quelle cicliche che piglierò in considerazione più avanti.

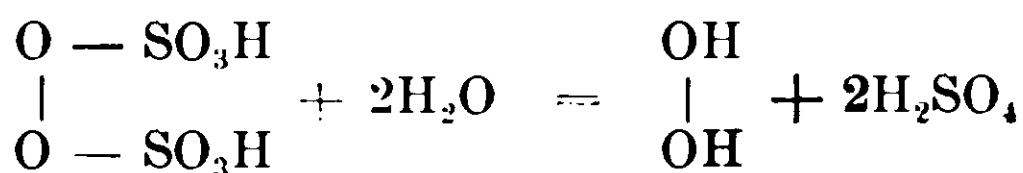
La formola [II] venne proposta perchè si attribuì arbitrariamente all'acido nitroso, che non esiste allo stato libero, la costituzione con l'H attaccato all'N direttamente; ed a tale scopo venne rappresentata l'azione dell'acqua sul tetrossido d'azoto nel seguente modo:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \diagdown \\ \quad O \\ H \diagup \end{matrix} = O \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown H \end{matrix} + \begin{matrix} NO_2 \\ | \\ H \end{matrix}$$

La tormola [III], come perossido di nitrosile, fu data da Divers nel 1904 [1] per analogia, che egli credette esistesse tra il tetrossido di azoto ed il così detto acido sulfazilico di Fremy. Per questo acido Haga [2] allora proponeva la costituzione;

$$\begin{matrix} O - N \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{matrix} \\ | \\ O - N \begin{matrix} \diagup SO_3H \\ \diagdown SO_3H \end{matrix} \end{matrix}$$

cioè di perossido dell'acido idrossilammindisolfonico, che non può accettarsi; perchè esso per idrolisi non fornisce, in definitiva, dell'acqua ossigenata:

$$\begin{matrix} O - N(SO_3H)_2 \\ | \\ O - N(SO_3H)_2 \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} + 2HON(SO_3H)_2 \quad ;$$

mentre, com'è noto, ciò avviene coi veri perossidi. come per es. con l'acido persolforico:

$$\begin{matrix} O - SO_3H \\ | \\ O - SO_3H \end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} + 2H_2SO_4$$

Manca così l'unico argomento, per quanto anch'esso insostenibile, che aveva indotto Divers a fare quella proposta.

(1) Chem. Zentr. (1904) I, 347.
(2) Chem. Zentr. (1904) I, 346.

Sono prive poi di ogni base sperimentale le seguenti più recenti formole date da Thomlison (¹) :

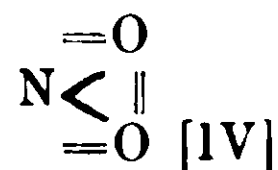
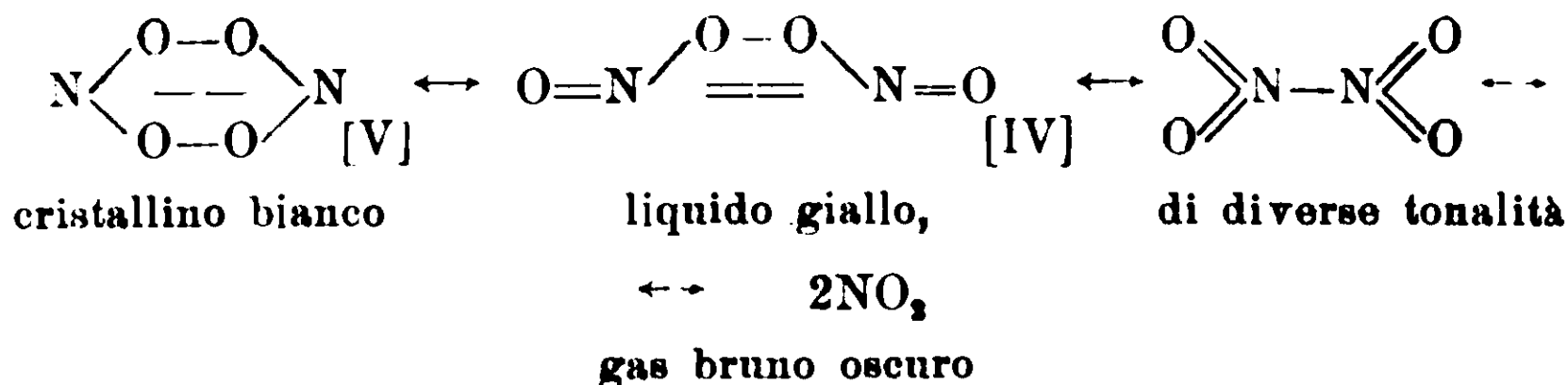
$$N \begin{matrix} =O \\ \| \\ =O \end{matrix} \quad [IV]$$

e da Rotarski (²) :

$$N \begin{matrix} /O-O\backslash \\ -- \\ \backslash O-O/ \end{matrix} N \;[V] \longleftrightarrow O=N \begin{matrix} /O-O\backslash \\ == \end{matrix} N=O \;[IV] \longleftrightarrow \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \!\!>N-N<\!\! \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \longleftrightarrow$$

cristallino bianco — liquido giallo, — di diverse tonalità

$$\longleftrightarrow \quad 2NO_2$$

gas bruno oscuro

Quest'ultimo autore ha voluto rappresentare i vari cambiamenti di colore che può assumere il prodotto, secondo l'indicazione che ne ho riportato sotto ciascuna formola.

— Nè molta luce sulla costituzione del tetrossido di azoto può dirsi sia venuta dallo studio dell'azione dell'acqua, che si è usata per lo più in eccesso.

Nei trattati viene indicata con le seguenti due equazioni:

$$1. \quad N_2O_4 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

$$2. \quad 3N_2O_4 + 2H_2O = 4HNO_3 + 2NO$$

In quello di Gmelin-Kraut (³) si legge a proposito: « Da principio si forma senza dubbio soltanto HNO_2 e HNO_3; l'eliminazione di NO è da attribuirsi a reazione secondaria:

$$4. \quad HNO_2 = 2HNO_3 + H_2O + 2NO$$

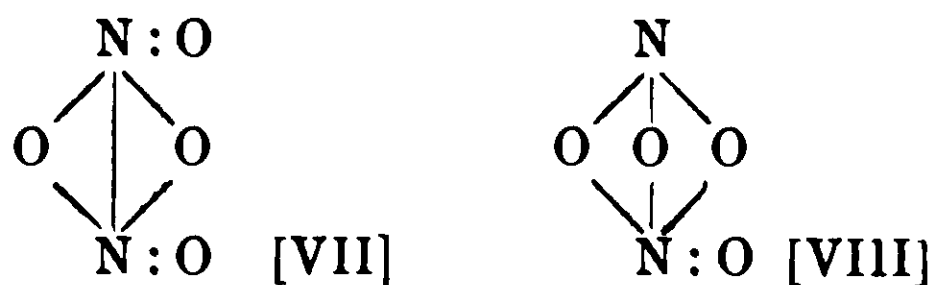
« Si genera tanto più acido nitroso e tanto meno NO quanto più bassa è la temperatura e più piccola la quantità di acqua. Nell'aggiunta di corpi, come per es. pietra pomice, che facilitano l'eliminazione di bolle di gas, avviene, come nel riscaldamento del liquido, lo sviluppo di NO. Con piccole quantità di acqua una parte di tetrossido di azoto rimane inalterata, perchè l'HNO_3 formatosi impedisce l'ulteriore decomposizione ».

— Nelle ricerche che pubblico sulla costituzione del tetrossido di azoto e sull'azione che su di esso esercita una quantità limitata di

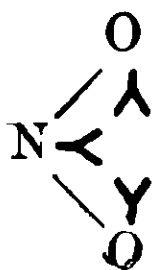
(¹) Chem. Zentr. (1909) II, 500.
(²) Journ. prakt Ch. *82*, 32 (1910).
(³) L. c.

acqua ho voluto seguire un cammino diverso dal solito. Sono partito cioè da un'ipotesi, che mi si affacciò a priorI alla mente, e che ho voluto analizzare in forma astratta; ho cercato poi se i postulati che se ne ricavavano trovavano conferma nei fatti sperimentali.

Senza entrare in merito nella polemica dibattutasi tra Raschig e Lunge e Beri, menzionata avanti, sulla maggiore difficoltà che presenterebbe N_2O_4 rispetto a N_2O_3 sia a formarsi da NO ed ossigeno sia a reagire con gli alcali e gli acidi, certamente non si può negare che dei composti ossigenati dell'azoto l'N_2O_4 è quello che presenta maggiore stabilità. Tendono a trasformarsi in tetrossido tutti gli altri composti ossigenati dell'azoto, eccezione fatta di N_2O.

Poichè spesso in chimica organica hanno maggiore stabilità, a parità di altre condizioni, i composti a struttura ciclica, ho pensato se al tetrossido di azoto non potesse spettare una delle due seguenti formole:

Tutte due sono bicicliche: la [VII] è simmetrica e la [VIII] dissimetrica.

Con apertura dei nuclei, l'una e l'altra sono adatte a spiegare la formazione di 1 mol. di nitrato ed 1 mol. di nitrito nell'azione degli alcali, e quella del nitrato di diazonio nell'azione sulle basi aromatiche; ne spiegano pure la sintesi dal nitrito di argento e cloruro di nitrile, ovvero dal solfato di nitrosile e nitrato potassico. Lasciano però prevedere lo sviluppo di altro ordine di fatti, che le formole a catena aperta non renderebbero possibili, come tra poco vedremo.

Per la medesima ragione pensai potesse avere pure struttura ciclica il prodotto di dissociazione NO_2, al quale, per distinguerlo dal tetrossido N_2O_4, sarebbe bene fosse riservato esclusivamente l'altro nome di « ipoazotide ». Di tal natura, p. es., si presenta la seguente formola:

Sono stato io il primo ad immaginare tale nuovo genere di schemi strutturistici, con alcune valenze divise a metà; e ne mostrai l'importanza in tutti i campi della chimica nel mio noto lavoro sulla mesoidria (1).

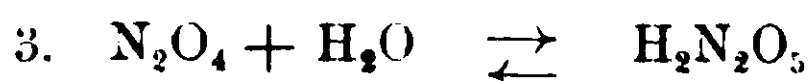
Nel caso attuale questa nuova formola offre subito il vantaggio di togliere l'anomalia che presentava l'altra oggi in uso — NO_2 (e con essa — ClO_2, a cui spetterebbe formola analoga) di avere una valenza libera; e fa dell'ipoazotide un composto autonomo perfettamente distinto dal tetrossido di azoto. Conosciamo in vero N_2O_4 sotto i tre stati solido, liquido e gassoso ; invece l' NO_2 ci è noto sinora soltanto allo stato di gas. Ad esso deve corrispondere uno stato liquido e solido tutto proprio, aventi pure la formola semplice sudetta e costanti fisiche intermedie tra quella di CO_2 e dell'ozono OO_2, che l'equazione di massa :

$$\frac{[N\ O_2]^2}{[N_2O_4]} = K$$

lascia prevedere debbano potersi ottenere più spcialmente a pressione ridotta.

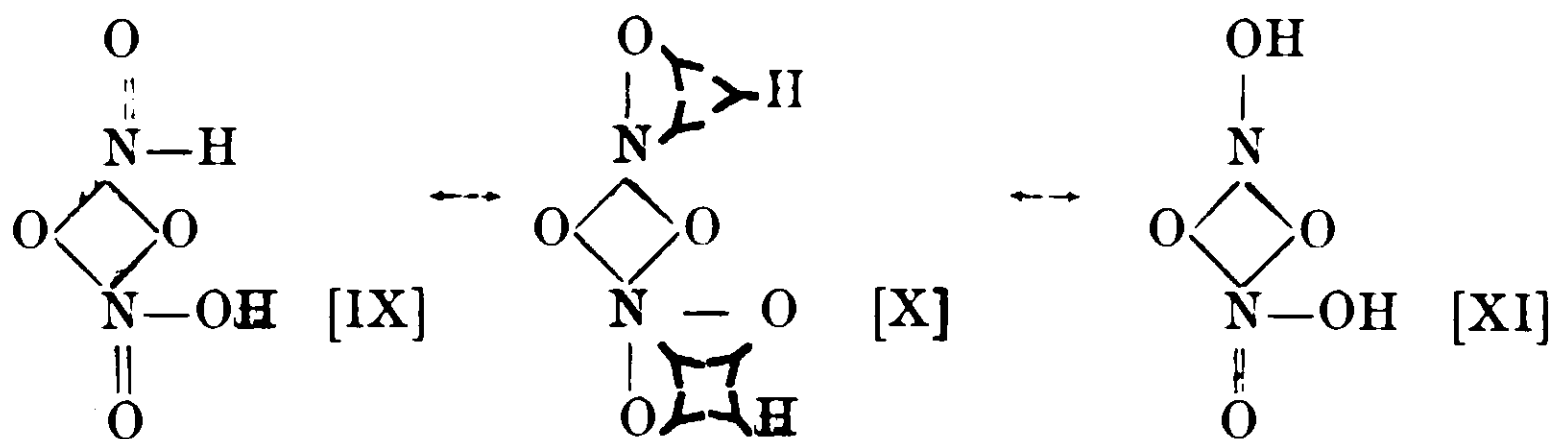
In questa memoria limiterò il mio studio soltanto al tetrossido di azoto.

Ammettendo per esso l'una o l'altra delle due formole cicliche, si presenta subito la possibilità che l'azione dell'acqua si possa svolgere in primo tempo secondo l'equazione :

$$3.\quad N_2O_4 + H_2O \rightleftarrows H_2N_2O_5$$

(1) Gazz. chim. ital., *36*, I, 83 (1906); Rend. Acc. Lincei, **438** e **500** (1906) e Rend. VII Congresso chim. appl. Roma: sez. IV a. Spero tra poco, appena avrò terminate altre ricerche più urgenti, poter intraprendere la pubblicazione di alcuni lavori sperimentali e teorici intorno alla mesoidria, che da parecchio tempo ho in corso di compilazione. Ritacendo allora la storia di quasi un decennio di vita non infeconda di questa mia ipotesi, mostrerò con quali sciocche modificazioni di forme rappresentative alcuni chimici tedeschi hanno tentato appropriarsene in vario modo il merito, senza nulla aggiungere ai due concetti fondamentali sui quali l'ho fondata, della valenza divisibile e degli atomi monovalenti in mezzo tra due atomi diversi, illustrati già da me con numerosi esempi dichimica fisica, inorganica ed organica.

L'averne rimandato finora la rivendicazione della priorità mi ha permesso di vedere fin dove può arrivare il talento del poi di questa gente, che mi era già noto in altri campi, per esperienza pure personale.

con relativa formazione, cioè, di uno dei due prodotti aventi le formole [IX] o [XI]:

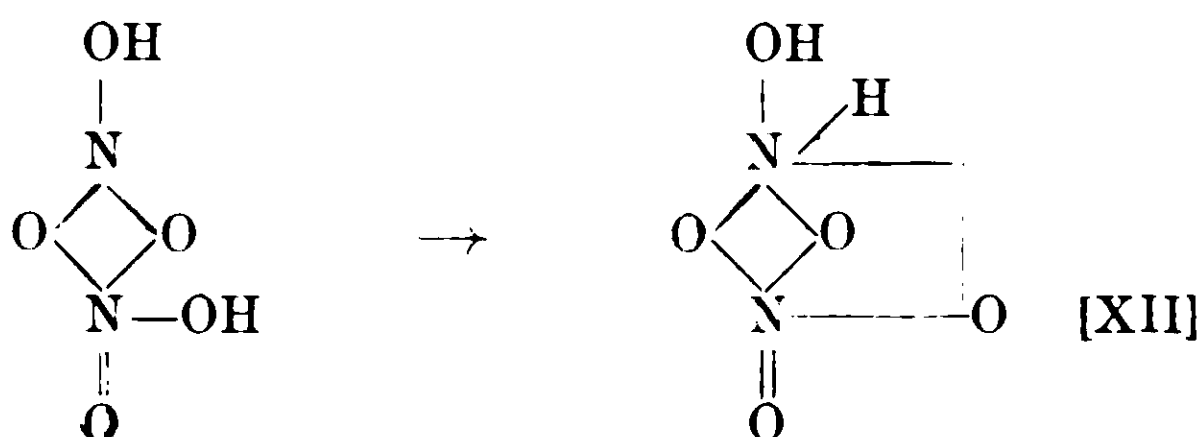
```
   O            O                  OH
   ‖            |  >H              |
   N—H          N                  N
 O<  >O   ←→  O<  >O      ←→     O<  >O
   N—OH [IX]    N — O   [X]        N—OH  [XI]
   ‖            |                  ‖
   O            O   H              O
```

A questi due prodotti, esistano o no come tali ovvero come derivati metallici, eterei, ecc., conduce la medesima formola mesoidrica [X], col noto spostamento degli atomi d'idrogeno di mezzo da me altrove descritto (l. c.). Essapuò pigliare origine dai due tipi diversi [VII] e [VIII] di tetrossido; ed alla sua volta può ridarli.

Non volendo accettare la formola mesoidrica, si può dire che la [XI] provenga dalla [IX] per mezzo della solita trasposizione d' H provocata dall'ossigeno vicino legato per doppia valenza all'azoto.

Nessuna di queste formole si può quindi escludere; ed è probabile che se un prodotto $H_2N_2O_5$ veramente esiste risulti dalla mescolanza di questi tre prodotti diversi in equilibrio tra loro. Tuttavia per semplicità di ragionamento e di composizione tipografica mi limiterò a riportare più spesso nel corpo della memoria per l'ossido la formola simmetrica e per l'idrato quella biossidrilica.

Un monoidrato del tipo [XI] sarebbe un vero acido, risultante dall'addizione di una mol. di acido nitroso con una mol. di acido nitrico. Se esistesse, accomunando le due desinenze, potremmo chiamarlo acido nitrosico, e quindi nitrosati i sali, a cui darebbe origine — termine questo già in uso in chimica organica, che serve appunto per indicare i prodotti d'addizione di N_2O_4 con alcuni composti non saturi.

La sua esistenza però, se mai potrebbe essere troppo precaria, poichè possedendo il gruppo >NOH, che contiene, proprietà sia debolmente acide che basiche, (come è noto per l'idrossilammina e le ossime) si avrebbe la possibilità della formazione del seguente sale ammonico interno:

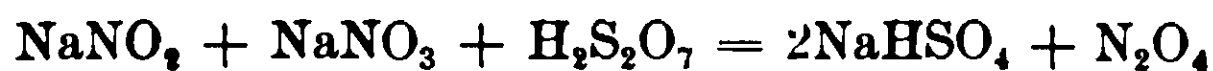
```
   OH                OH
   |                 |  /H
   N                 N<———————
 O<  >O     →      O<  >O     |
   N—OH              N————————O   [XII]
   ‖                 ‖
   O                 O
```

anch'esso instabile, come lo sono tutti gli ammonii non quaternari, d'onde l'eliminazione spontanea dell'acqua ed il facile ritorno al tetrossido. Perciò ho voluto scrivere la nuova equazione 3 d'idratazione sotto forma reversibile.

Potrebbero essere invece stabili i sali e gli ester del supposto ac. nitrosico.

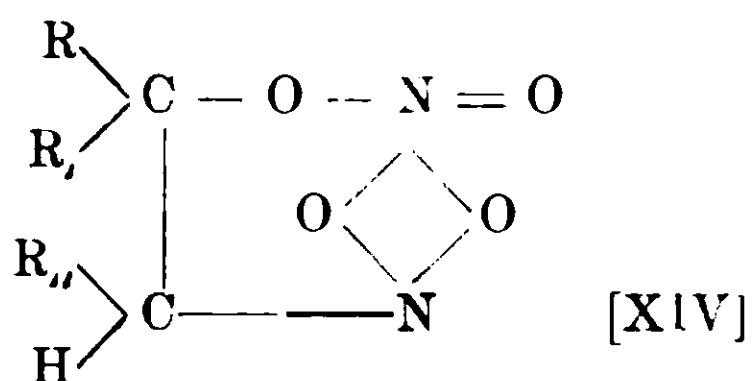
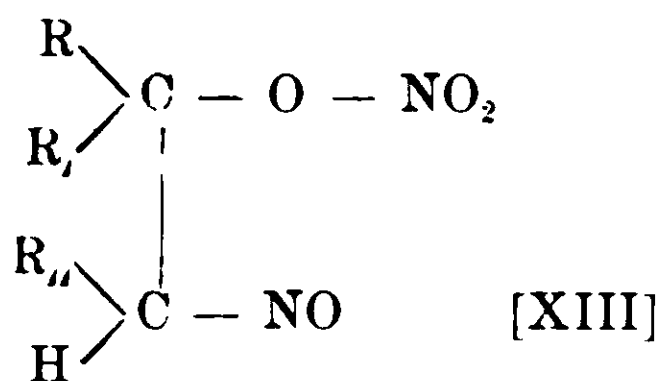
— Tutto quanto ho svolto in forma teorica sulla struttura ciclica del tetrossido di azoto e sull'eventuale esistenza di un ac. nitrosico trova appoggio sperimentale in fatti noti o in altri da me ora scoperti?

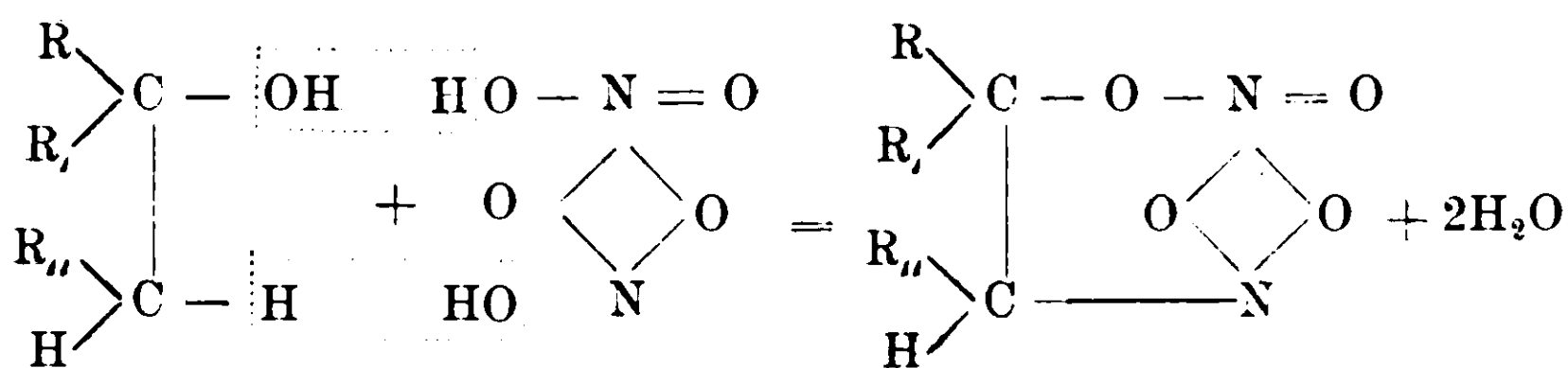
Nella letteratura invero si riscontra ben poco. In chimica inorganica si conosce un nitrito-nitrato di piombo, non ancora bene studiato.

Nel 1907 venne rilasciato a S. Winaud [1] un brevetto per la preparazione del tetrossido di azoto, facendo agire l'acido pirosolforico su un miscuglio equimolecolare di nitrito e nitrato sodico. L'A. espresse la reazione con l'equazione:

$$NaNO_2 + NaNO_3 + H_2S_2O_7 = 2NaHSO_4 + N_2O_4$$

Nel 1910 G. Bruni e B. Meneghini [2] studiarono la curva di solidificazione d'un miscuglio di nitrito (che poterono avere al 98,5 $^0/_0$ di purezza) e nitrato sodico. Trovarono che dànno origine molto facilmente a formazione di cristalli misti, con simultanea emissione di calore, già constatata coi sali alogenati da Kurnakow e Zemczuzny [3]; e com'essi ne diedero la misura.

Migliori auspici vengono dalla chimica organica. Oltre alla grande facilità che hanno alcuni nitroderivati a dare cristalli misti, che induce a spingere più oltre la ricerca, sarebbero veri ester di questo supposto acido nitrosico, e del tutto stabili, appunto i sudetti nitrosati, che si ottengono, come ho detto, nell'addizione di N_2O_4 ai composti a doppio legame, numerosi nel campo dei terpeni. Ad essi invece della formola generale [XIII], ammessa finora, le conoscenze che se ne hanno oggi inducono più ad attribuire lo schema [XIV] seguente:

(1) Chem. Zentr. (1908) 1, 917.
(2) Gazz. chim. ital., *40*, I, 682.
(3) Zeits. anorg. Ch., *52*, 186 (1906).

che li mostra risultanti dall'eliminazione di $2H_2O$ tra la molecola dell'alcool monoatomico saturo corrispondente ed il supposto l'acido nitrosico:

$$\begin{array}{llll} R\!\!\searrow & & & R\!\!\searrow \\ \quad >C - OH & HO - N = O & & \quad >C - O - N = O \\ R_{I}\!\!\nearrow\ | & & & R_{I}\!\!\nearrow\ | \\ \quad\ \ | & +\ O \diamond O & = & \quad\ \ | \quad O \diamond O \ + 2H_2O \\ R_{II}\!\!\searrow\ | & & & R_{II}\!\!\searrow\ | \\ \quad >C - H & HO \quad N & & \quad >C \text{———} N \\ H\!\!\nearrow & & & H\!\!\nearrow \end{array}$$

— Nelle esperienze che descriverò ho voluto rivercare se l'ac. nitrosico libero realmente si forma nell'azione di quantità limitata di acqua sul tetrossido di azoto.

Con tale intento ho pensato anzitutto di conoscere il comportamento crioscopico dell'acqua in soluzione nel tetrossido di azoto, non tentato da quanti hanno studiato questo liquido come solvente (¹).

Ma, con mia sorpresa, alla temperatura prossima a quella di congelamento di N_2O_4, circa — 9°, l'acqua non reagisce sensibilmente col tetrossido di azoto liquido; soltanto vi si discioglie in piccola quantità. Ho potuto perciò solo determinare il peso molecolare dell'acqua in questo solvente; come, a ragion veduta, era riuscito a fare da tempo impiegando un'altra anidride. Nè darò l'interessante risultato in altra memoria, che pubblicherò tra poco.

Pensai allora di studiare per mezzo della crioscopia l'azione dell'acqua sul tetrossido di azoto disciolto nei solventi usati avanti, nei quali il fenomeno si compiva alle sudette temperature di congelamento 5°,3; 5°,5 e 11°.

Ammessa per N_2O_4 una qualunque delle tre antiche formole [I], [II] o [III] se l'azione dell'acqua in quelle condizioni fosse avvenute

(¹) Ramsay. Zeits. phys. Chem., *5*, 221: Bruni e Berti, l. c., Frakland e Former. Chem. Zentr. (1902) I, 7 e 164.

secondo l'equazione 1, per ogni molecola di acqua aggiunta si sarebbe impiegata una mol. di N_2O_4 per ottenerne due diverse, cioè una di ac. nitrico e l'altra di ac. nitroso. Quindi il numero delle particelle crioscopicamente attive nella soluzione sarebbe rimasto aumentato soltanto in quantità corrispondente a quello delle molecole di acqua aggiunta, ed il suo peso molecolare sarebbe risultato circa 18.

Se la decomposizione fosse avvenuta invece secondo l'equazione 2, per circa 5 particelle attive del primo membro ne sarebbero risultate 6 nel secondo, di cui due eliminabili come gas. Siccome tre particelle preesistevano nella soluzione allo stato di N_2O_4, le due mol. di H_2O ne avrebbero dato in più altre 3, se nessuna bolla di NO fosse sfuggita alla soluzione; ovvero una sola se l'eliminazione di NO fosse riuscita completa. Secondo questa equazione 2 quindi il peso molecolare dell'acqua poteva oscillare tra un minimo dato da $\frac{2 \times 18}{3} = 12$ ed un massimo $2 \times 18 = 36$.

Se invece si fosse avuta addizione pura e semplice di acqua al tetrossido di azoto, secondo l'equazione 3 da me supposta, le due molecole del 1° membro ne avrebbero data una nel secondo; ed agli effetti crioscopici quest'ultima avrebbe rappresentato quell'una di N_2O_4 che preesisteva nella soluzione. Perciò l'aggiunta di acqua alle soluzioni di N_2O_4 di p. c. conosciuto non avrebbe dovuto dare alcuna modificazione di temperatura nel punto di congelamento della soluzione medesima, e la grandezza molecolare avrebbe acquistato valori tendenti all'infinito col crescere della concentrazione.

Riepilogando, la grandezza della molecola dell'acqua se fosse stata esatta l'equazione di reazione

1) si sarebbe trovata = 18.
2) » » di valore variabile da 12 a 36.
3) » » » » sino a ∞.

Ecco i risultati sperimentali ottenuti:

1) *Soluzioni in nitrobenzolo*

a *Acqua in nitrobenzolo* . $H_2O = 18,016$.

L'acqua è pochissimo solubile in nitrobenzolo, però vi determina regolari abbassamenti del punto di congelamento; e lavorando con cura si riesce a ricavarne il peso molecolare, che risulta semplice.

Per raggiungere questo scopo si operò nel seguente modo. Nel tubo crioscopico si versarono gr. 16,8398 di solvente, che al termometro differenziale congelava alla divisione 9,836. Si aggiunse quindi per mezzo di un picnometro una goccia di acqua (pesò gr. 0,0272). Agitando bene, per mezzo dell'agitatore del crioscopo, la soluzione rimase incompleta.

Si aggiunsero ancora gr. 0,8883 di solvente. Agitando bene si ebbe ora soluzione apparentemente completa. La concentrazione corrispondeva a 0,1017 %.

Tuttavia eseguendo con questa soluzione una serie di congelamenti. nelle varie determinazioni successive non si trovò temperatura fissa. Essa oscillava intorno al valore 9,510, col quale risultava l'abbassamento termico $0^{\circ},326$ ed M = 22,1.

Vista questa incostanza nei risultati termici, si chiuse bene l'apparecchio, si lasciò tutto a sè per 42 ore, e poi si ritornò a determinare il p. c. Si constatò allora che la soluzione si manteneva sempre completa ed il p. c. rimaneva inalterato. Difatti in tre letture consecutive si ottenne 9,465; 9,462 e 9,462. Con quest'ultimo valore risultava l'abbassamento $0^{\circ},374$, ed il peso molecolare 19,0. Aggiunsi ancora gr. 5,8042 di nitrobenzolo, per cui la concentrazione discese a 0,0836 %: risultarono subito le letture regolari, cioè 9,520 e 9,523, media 9.521, da cui si ricava l'abbassamento $0^{\circ},315$ ed il peso molecolare di 18,5.

Riassumendo, si ebbero i seguenti dati, che dispongo, come di consueto, per ordine crescente di concentrazione:

Solvente	Acqua	Conc.	Abb. term.	M.	Osservazioni
32,5323	0,0272	0,0836	$0^{\circ},315$	18,5	
26,7281	»	0,1017	$0^{\circ},374$	19	dopo 24 ore
»	»	»	$0^{\circ},326$	22,1	subito dopo l'aggiunta della nuova quantità di solvente.

Quindi la molecola dell'acqua in nitrobenzolo è semplice a forte diluizione, ma cresce con la concentrazione. L'azione solvente del nitrobenzolo sull'acqua si compie con lentezza, come mostra la differenza di comportamento della medesima concentrazione crioscopica eseguita subito o dopo 42 ore di riposo.

Una seconda esperienza confermò i medesimi risultati. Impie-

gando la quantità. che quì sotto riporto, di solvente e di acqua, si fecero una dopo l'altra una serie di 8 determinazioni crioscopiche e si ottennero successivamente abbassamenti maggiori, finchè nelle ultime tre determinazioni, agitando bene ogni volta, si ebbero valori costanti. La soluzione era completa e limpida, i calcoli furono eseguiti con quest'ultima concentrazione [1]:

Solvente	Acqua	Conc.	Abb. term.	M.
17,2719	0,0045	0,0260	0°,102	17,8

Solubilità dell'acqua in nitrobenzolo. — Prima di andare oltre, volli avvalermi di quest'ultima esperienza per determinare questo valore. Alla soluzione concentrata aggiunsi dell'acqua in quantità da restarne parte non disciolta (gr. 0 1368); agitai bene e determinai di nuovo più volte il p. c. In tre letture successive ottenni anche in questo caso valori sempre più bassi, ma che differivano di poco tra loro, e cioè 9,390; 9,386 e 9,382. Dall'ultima lettura si ricava l'abbassamento termico totale 0°,401.

La formola di Raoult ci permette di calcolare la concentrazione, che in questo caso limite corrisponde alla solubilità alla temperatura di congelamento di 4°,9:

$$C = \frac{M \cdot A}{K}$$

Ponendo M = 22, come è risultato dalla esperienza, la solubilità risulta 0,1260 %.

b) *Acqua in soluzione di tetrossido di azoto in nitrobenzolo.* K = 69. Per questa esperienza ho usato la soluzione 2 riportata a pag. 418 di cui furon dati ivi la concentrazione, l'abbassamento del punto di congelamento che determina nel solvente ed il peso molecolare che se ne calcola per il tetrossido di azoto.

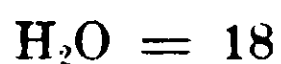
A quella soluzione, dopo eseguite le determinazioni ivi riportate, aggiunsi tosto dell'acqua (gr. 0,0673) ed agitai.

(1) Questo lavoro era già pronto per comunicarlo al Congresso di New-York del 1912. Non potei allora riferirlo perchè non presentato in tempo; ed altre cure me ne hanno fatto rimandare sin'oggi la compilazione definitiva. Nel fascicolo di giugno scorso del Journ. chem. Soc. p. 1763 (1914) Turner e Pollard pubblicarono due determinazioni di peso molecolare di acqua in nitrobenzina con risultati quasi eguali ai miei, cioè M. = 23 e 20,7.

La soluzione fu subito completa e di un bel colorito verde. Non si notò sviluppo di bolle gassose. Per continuare l'esperienza aggiunsi allora alternativamente altro tetrossido d'azoto, ed acqua e calcolai corrispondentemente il peso molecolare per l'uno ovvero per l'altro corpo. Nella nuova aggiunta di acqua il colorito della soluzione divenne verde azzurrastro. Ecco i risultati ottenuti, facendo osservare che le determinazioni alterne si seguirono secondo i numeri d'ordine che vi si trovano apposti:

$N_2O_4 = 92,02$

	Solvente	N_2O_4	Conc.	Abb. term.	M.
1.	16,0382	0,6986	4,3618	3°,190	94,3
3.	16,5917	1,1876	7,1577	5°,266	93,7
5.	17,1124	1,6475	9,6275	7°.017	94,6

$H_2O = 18$

		Acqua			
2.	16,0382	0,0673	0,4196	0°,648	44,6
4.	16,5917	0,1122	0,6762	0°,921	50,6
6.	17,1124	0,1519	0,8876	1°,165	52,4

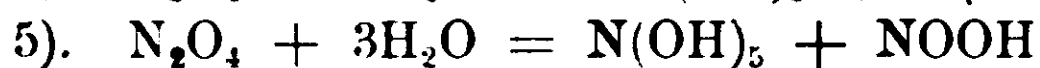
In una seconda esperienza usai la soluzione 3 della pagina sudetta. Subito dopo quella determinazione crioscopica vi aggiunsi soltanto acqua in due riprese successive, tenendo costante la quantità di N_2O_4:

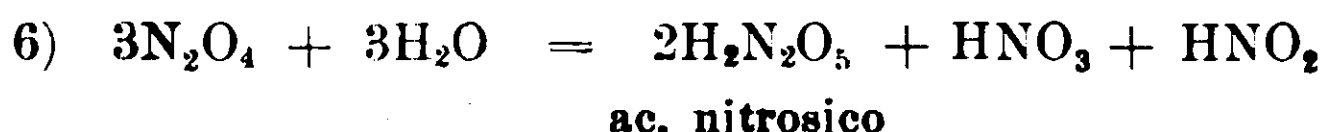
Solvente	N_2O_4	Conc.	Abb. term.	M.
16,1256	0,6416	3,978	2°,964	92,3
	Acqua			
»	0,0868	0,5382	0°,822	45,8
»	0,1722	1,0678	1°,324	56,4

Da queste due serie di esperienze risulta che mentre il tetrossido di azoto fornisce valori corrispondenti a quelli della molecola semplice anche fino alla forte concentrazione di 9,62 %, invece l'acqua dà valori che si avvicinano a quello triplo ($18 \times 3 = 53$) già a piccole concentrazioni, e lo superano a concentrazioni superiori ad 1 %.

Se i valori si conservassero veramente tripli con una certa co-

stanza, il fenomeno si potrebbe spiegare ammettendo che in quelle soluzioni avvenga una delle due reazioni similari:

$$4).\quad N_2O_4 + 3H_2O = NO(OH)_3 + N(OH)_3$$
$$5).\quad N_2O_4 + 3H_2O = N(OH)_5 + NOOH$$

La nota instabilità dei prodotti che così verrebbero a formarsi ed il fatto che i valori per il p. m. dell'acqua vanno aumentando col crescere della concentrazione mi fanno ritenere invece molto più probabile la reazione seguente:

$$6)\quad 3N_2O_4 + 3H_2O = \underset{\text{ac. nitrosico}}{2H_2N_2O_5} + HNO_3 + HNO_2$$

cioè che il tetrossido di azoto abbia come tendenza principale quella d'addizionare 1 mol. di H_2O per dare l'acido nitrosico; e che questo nuovo acido in parte si decomponga nei due componenti ac. nitrico e nitroso, dei quali rappresenterebbe il prodotto di addizione. come ho detto avanti. Col crescere della concentrazione dell'acqua il peso molecolare di essa diventa maggiore, perchè diminuendo la dissociazione dell'ac. nitrosico, come esige l'equazione medesima, i valori del peso molecolare dell'acqua debbono sempre più tendere verso ∞, richiesto dall'equazione 3.

2. *Soluzioni in benzolo*

a) *Acqua in benzolo.*

Cercai di determinare il peso molecolare dell'acqua in benzolo; ma non vi riuscii, perchè se ne scioglie pochissimo. La quantità che vi passa in soluzione vi determina però un discreto abbassamento nel p. c. ed, a differenza che nel nitrobenzolo, l'abbassamento raggiunto nella prima lettura resta costante nelle altre successive.

Usando benzolo gr. 11.2101 e gr. 0,0515 di acqua con la soluzione incompleta si ebbe un abbassamento di $0^{\circ}.039$. Se da questo si calcola la concentrazione della soluzione satura, nell'ipotesi che la molecola dell'acqua nel benzolo sia semplice, risulta la solubilità di 0,0137 %.

b) *Acqua in soluzione di tetrossido di azoto in benzolo.*

Nelle due serie che riporto feci uso delle soluzioni 3 e 7 di pag. 419 di tetrossido di azoto in benzolo, subito dopo eseguite quelle letture termometriche. Aggiungendo ad esse dell'acqua in piccole

gocce successive, da una determinazione all'altra osservai che si otteneva apparentemente soluzione completa, di colorito giallo verdastro, che con l'aumentare dell'acqua tendeva al giallo chiaro, senza passare mai per l'azzurro. Se la prima goccia di acqua aggiunta è molto piccola si osserva un leggero abbassamento; se è un po' grande si ha invece inalzamento del punto di congelazione, che continua nelle aggiunte successive. Dopo il disgelo si trova depositato sulle pareti del crioscopo, come nel fondo, un veletto di un altro liquido trasparente, che sfugge alle prime gocce senza un'osservazione attenta; che però, quando si è aggiunta una certa quantità di acqua, si raccoglie distintamente al fondo del crioscopo in una goccia più o meno grande.

Nei risultati che qui sotto riporto il segno + indica gl'innalzamenti di temperatura che ho osservato in serie; e quello — gli abbassamenti, a partire in un senso o nell'altro sempre dal p. c. della soluzione usata di N_2O_4 in benzolo.

1) La soluzione conteneva il 4,009 % di N_2O_4 ed aveva dato l'abbassamento termico 4°,280 ed M = 95,2.

	Benzolo	Acqua	Variaz. term.		Osservazioni.
1.	13,0778	0,0460	+	0°,022	
2.	»	0.0453	»	0°,019	
3.	»	0,0823	»	0°,160	
4.	»	0,0809	»	0°,185	subito
4.	»	»	»	0°,592	dopo 17 ore
5.	»	0,0423	»	0°,129	
6.	»	0,0125	»	0°,063	

2) La soluzione conteneva il 2,9746 % di N_2O_4 ed aveva dato l'abbassamento termico 1°,661 ed M = 91,7.

Benzolo	Acqua		Variaz. term.
11,5980	0,0192	—	0,180
»	0,0530	+	0,114

Questi risultati sodisfacerebbero quindi abbastanza bene alle previsioni teoriche che abbiamo fatto, fondandoci sull'equazione 3, per la supposta formazione dell'ac. nitrosico, se ad un doveroso riserbo non ci constringesse il fatto del liquido che si separa dalla soluzione nelle successive aggiunte di acqua, il quale, asportando dalla soluzione N_2O_4, potrebbe essere la causa degl'innalzamenti di

temperatura osservati. Si deve però notare che se ciò avvenisse soltanto, data la pochissima solubilità dell'acqua nel benzolo, dimostrata avanti, e quindi il limitato abbassamento di temperatura che essa per se stessa può determinare in quella soluzione, la quantità di N_2O_4 che verrebbe asportata nel reagire ad ogni aggiunta di acqua risulterebbe troppo limitata; mentre viceversa l'acqua in quel sistema si viene a trovare subito in eccesso sul rapporto equimolecolare richiesto dall'equazione 3 per l'ac. nitrosico. Nella prima serie lo è già di molto alla terza aggiunta; e nella seconda serie alla seconda aggiunta si arriva quasi del tutto al rapporto equimolecolare, pur essendo invece limitatissimo l'innalzamento ottenuto.

E' molto probabile quindi che anche nelle soluzioni di tetrossido d'azoto in benzolo l'acqua determini la formazione dell'ac. nitrosico, il quale restando in massima parte disciolto, evita un maggiore impoverimento di particelle crioscopicamente attive di tutto il sistema in equilibrio, donde i piccoli innalzamenti di temperatura osservati; e ciò oltre alla eventualità della formazione di soluzione solida tra i due solventi ed il nuovo idrato formatosi con maggiore concentrazione di questo nella parte solida.

3. *Soluzioni in acido acetico glaciale.*

(a *Acqua in acido acetico.*

Ho voluto determinare una lunga curva di congelamento delle soluzioni di acqua in acido acetico, da piccole sino a grandi concentrazioni:

	Ac. acetico	Acqua	Conc.	Abb. term.	M.
1.	12,9369	0,0299	0,2318	0°,429	21,0
2.	»	0,1007	0,7783	1 ,329	22,8
3.	»	0,2102	1,6248	2 ,620	24,1
4.	»	0,2851	2,2037	3 ,416	25,1
5.	14,6553	0,0374	0,2552	0°,446	22,3
6.	»	0.1048	0,7151	1 ,197	23,3
7.	»	0,2019	1,3776	2 ,170	24,7
8.	»	0,3552	2,2872	3 ,465	25,7
9.	»	0,5179	3.5338	5 ,053	27,2
10.	»	0,7548	5,1503	6 ,930	28,9
11.	»	0,9558	6,5218	8 ,377	29,1

Questa curva è molto istruttiva. Essa ci dimostra che il peso molecolare dell'acqua in ac. acetico anche per soluzioni diluite è sempre un po' superiore a quello della molecola H_2O, e va aumentando gradatamente col crescere della concentrazione. Però anche a concentrazione molto elevata, come l'ultima di 6,5218 %, è sempre inferiore a $18,016 \times 2 = 36,032$.

L'andamento si osserva meglio calcolando le successive concentrazioni per differenza, come ho fatto nella tavola seguente:

	Ac. acetico	Acqua	Conc.	Abb. term.	M.
1.	12,9369	0,0299	0,2318	0°.429	21,0
2.	»	0,0708	0,5474	0 ,900	23,7
3.	»	0,1095	0,8464	1 ,291	25,5
4.	»	0,0749	0,5797	0 ,796	28,5
5.	14,6553	0,0374	0,2552	0°,448	22,3
6.	»	0,0674	0,4599	0 ,751	23,8
7.	»	0,0971	0,6625	0 .973	26,5
8.	»	0,1333	0,9034	1 ,295	27,2
9.	»	0,1827	1,2466	1 ,588	30,6
10.	»	0,2369	1,6164	1 ,877	33,5
11.	»	0,2010	1,3715	1 ,447	39,9

Come si vede soltanto con l'ultima concentrazione si è arrivato ad ottenere il peso molecolare appena di poco superiore al doppio del normale.

b) *Acqua in soluzione di tetrossido d'azoto in acido acetico.*

1) Fu impiegata la soluzione 2 di pag. 418 di N_2O_4 in acido acetico, della conc. 2,6660 %, anche in questo caso subito dopo quella determinazione.

La soluzione titolata iniziale era di colorito verde smeraldo; aggiungendovi a goccia a goccia successivamente l'acqua diventò gialla, giallastra e finalmente per molta acqua quasi incolora.

Solvente	Acqua	Conc.	Abb. term.	M
16,1476	0,0299	0.1851	0°,340	21,2
»	0,0658	0,4074	0 ,736	21,5
»	0'1300	0,8050	1 ,325	23,6

2) Venne impiegata la soluzione 5 della medesima pagina di N_2O_4 in acido acetico, della concentrazione di 3,9956 %.

Ac. acetico	Acqua	Conc.	Abb. term.	M
17,3039	0,0355	0,2051	0°,412	19,4
»	0.1022	0,5906	1 ,041	22,1
»	0,2019	1,1667	1 ,908	23,8
»	0,3373	1,9492	2 ,942	25.8

Questi risultati, messi a confronto con quelli dell'acqua in acido acetico, mostrano che le curve coincidono quasi perfettamente a tutte le concetrazioni. Quindi la presenza di tetrossido di azoto nell'ac. acetico non esercita altra influenza che quella, quasi trascurabile, della maggiore diluizione.

c) *Tetrossido di azoto in soluz. di acqua in acido acetico.*

Per averne la contro-prova ho proceduto in senso inverso: ho preparato cioè una soluzione titolata di acqua in acido acetico di p. c. conosciuto e vi ho aggiunto successivamente a poco a poco soluzione pure titolata di tetrossido d'azoto in ac. acetico. Avvenne in tutti i casi inalzamento del punto di congelamento della soluzione ottenuta, dovuto però alla maggiore diluizione a cui si portava la soluzione acetica dell'acqua, come è riuscito evidente dal calcolo dei risultati.

1) La soluzione titolata di acqua in ac. acetico usata fu la 4 di pag. 434, che aveva la concentrazione di 2,2037 %. Ad essa furono aggiunte successivamente le seguenti quantità di soluzione titolata di N_2O_4 in acido acetico al 5,65 %:

1)	2,0870	Solvente	1,9621
		N_2O_4	0,1179
2)	2,7760	Solvente	2.6192
		N_2O_4	0,1568

Da cui si calcola:

Ac. acetico	Acqua	Conc.	Abb. term.	M
12,9369	0,2851	2,2037	3°,416	25,1
14,9060	»	1,9126	3 ,201	23,3
17.5252	»	1,6265	3 ,066	20,3

2) La soluzione titolata di acqua in acido acetico fu la 11 della medesima pagina, che conteneva 6,5218 % di acqua. Vi ho fatto successivamente le seguenti aggiunte di soluzione titolata di tetrossido di azoto in ac. acetico, dal titolo 10,34 %, e cioè:

1.	gr. 1,9906	{	Solvente	1,7848
			N_2O_4	0,2058
2.	» 2,0242	{	Solvente	1,8149
			N_2O_4	0 2093
3.	» 2,2776	{	Solvente	2,0421
			N_2O_4	0,2355
4.	» 1,5553	{	Solvente	1,3945
			N_2O_4	1,1608
5.	» 1,3703	{	Solvente	1.2286
			N_2O_4	0.1417
6.	» 0,6450	{	Solvente	0,5783
			N_2O_4	0,0667

Da cui si calcola:

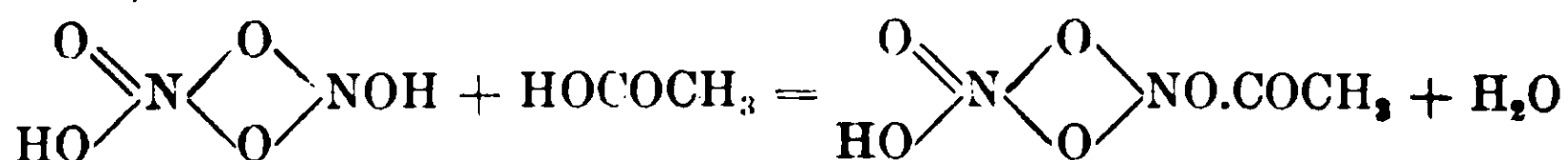
Ac. acetico	Acqua	Conc.	Abb. term.	M
14,6553	0,9558	6,5155	8°,377	30,3
16.4401	»	5.8144	7 ,780	29,1
18,2550	»	5,2358	7 ,356	27,7
20,2971	»	4.7090	7 ,198	25,5
21.6916	»	4,4063	7 ,158	24,0
22,9202	»	4,1658	7 ,125	22,8
23,4985	»	4,0674	7 ,160	22,1

I risultati della riprova confermano quelli ottenuti col procedimento inverso; e cioè che l'aggiunta successiva di una soluzione titolata di tetrossido di azoto in acido acetico alla soluzione titolata d'acqua in acido acetico influisce soltanto per la diluizione maggiore che l'acqua va assumendo. I pesi molecolari vanno anch'essi diminuendo con la diluizione allo stesso modo come abbiamo visto avviene con acqua in acido acetico soltanto.

Malgrado questa prova e riprova dobbiamo proprio ritenere che N_2O_4 non entri affatto in combinazione con l'acqua in soluzione acetica?

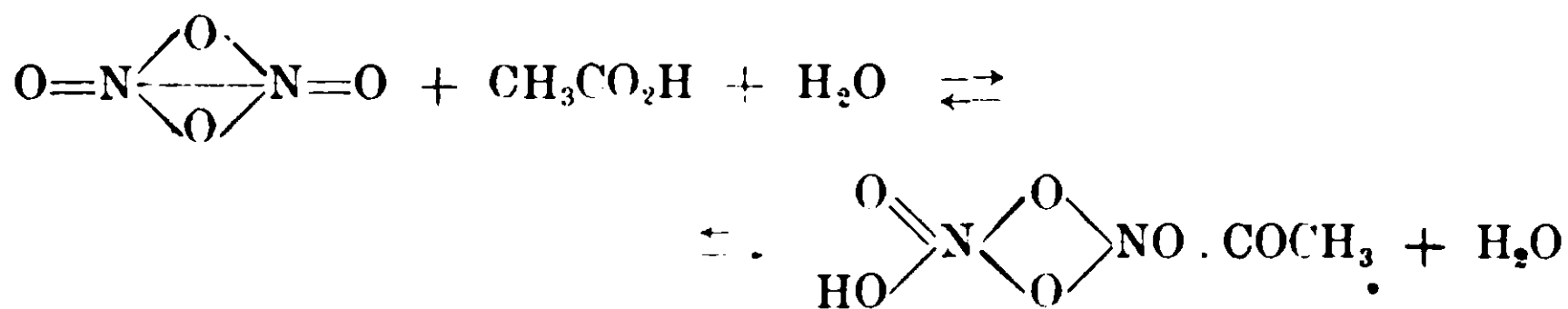
La risposta sarebbe stata negativa se, combinandosi H_2O con N_2O_4, l'acido nitrosico $H_2N_2O_5$ formato fosse rimasto inalterato; perchè in tal caso finchè nella soluzione si fosse trovato N_2O_4 i valori del p. m. dell'aq. avrebbero avuto tendenza verso grandezze infinite, in virtù sempre dell'equazione di reazione 3, data avanti.

Se però ammettiamo che in soluzione acetica l'acido nitrosico, formatosi in primo tempo, reagisce con l'ac. acetico per dare l'acetilderivato, sempre a causa della funzione alquanto basica del gruppo >NOH, e cioè:

$$\begin{matrix}O \\ HO\end{matrix}\!\!>N\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>NOH + HOCOCH_3 = \begin{matrix}O \\ HO\end{matrix}\!\!>N\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>NO.COCH_3 + H_2O$$

il comportamento crioscopico dell'acqua in presenza di N_2O_4 doveva risultare quale fu constatato sperimentalmente; poichè non sarebbe avvenuto altro che la sostituzione delle molecole di N_2O_4, esistenti nelle soluzioni, con un numero uguale di molecole di acetilderivato dell'acido nitrosico, restando inalterato il numero delle molecole di acqua aggiunte e quindi anche quello di tutte le particelle attive sul fenomeno di congelamento della soluzione.

La sparizione di piccola parte del solvente non dà che differenze trascurabiii nel calcolo delle concentrazioni. Crioscopicamente i due processi hanno la medesima efficienza; e la crioscopia non permette di definire se avvenga l'uno o l'altro, ovvero, com'è forse più probabile, tutti e due, in equilibrio reversibile:

$$O{=}N\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>N{=}O + CH_3CO_2H + H_2O \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows \begin{matrix}O \\ HO\end{matrix}\!\!>N\!\!<\!\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>NO.COCH_3 + H_2O$$

in cui l'acido acetico del primo membro non conta tra le particelle crioscopicamente attive, perchè dato dal solvente.

V.

Azione dell'alcool etilico solle soluzioni di tetrossido di azoto.

$C_2H_5OH = 46$

1) *In nitrobenzolo.*

A complemento di queste ricerche ho creduto bene eseguirne alcune altre della medesima natura, sostituendo l'alcool all'acqua.

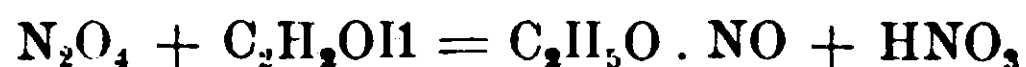
L'alcool etilico assoluto in soluzione nel nitrobenzolo fu studiato da Ampola e Carlinfanti. Per concentrazioni che vanno da 0,4047 a 3,5487 °/₀ ricavarono valori di M che variano da 54 a 89, con la costante 69 ([1]).

Impiegai la soluzione di tetrossido d'azoto N. 5 di pag. 418, contenente 3,722 °/₀ di N_2O_4. Ad essa aggiunsi a più riprese dell'alcool assoluto, come aveva fatto con l'acqua; e con gli abbassamenti ottenuti calcolai il peso molecolare, prendendo come solvente qui pure soltanto la nitrobenzina.

Solvente	Alcool	Conc.	Abb. term.	M.
18,2021	0,0217	0,1192	0°,180	46,3
»	0,0437	0,2455	0, 347	49,5
»	0,0667	0,3664	0, 475	53,9
»	0,0992	0,5449	0, 693	55,0
»	0,1306	0,7174	0, 886	56,6
»	0,1787	0,9818	1, 141	60,2
»	0,2395	1,3157	1, 423	64,7
»	0,3372	1,8525	I, 808	71,7
»	0,5485	3,0133	2, 152	98,0

A forte diluizione si ha quindi il peso molecolare normale, alla concentrazione che incominciarono a sperimentare A. e C. di 0,4047 i miei dati 53,9 e 55 sono uguali a quelli trovati da loro (M = 54); e così pure gii altri a concentrazioni superiori. Poichè le due curve coincidono del tutto, la presenza di N_2O_4 nella nitrobenzina non apporta evidentemente alcuna influenza sul comportamento dell'alcool. E' da ritenere quindi che l'alcool si disciolga nella nitrobenzina senza combinarsi con N_2O_4.

Anche se fosse avvenuta una delle combinazioni similari:

$$N_2O_4 + C_2H_5OH = C_2H_5O . NO + HNO_3$$
$$N_2O_4 + C_2H_5OH = C_2H_5O . NO_2 + HNO_2$$

analoghe alla 1. data per l'acqua, la curva avrebbe dovuto presentare alcunchè di diverso. A maggiore ragione se fossero avvenute reazioni analoghe alla 2. ovvero alla 3. date per l'acqua.

([1]) Gazz. chim. ital. *26*, II. (1896) 83.

2) *In benzolo* K = 51,2

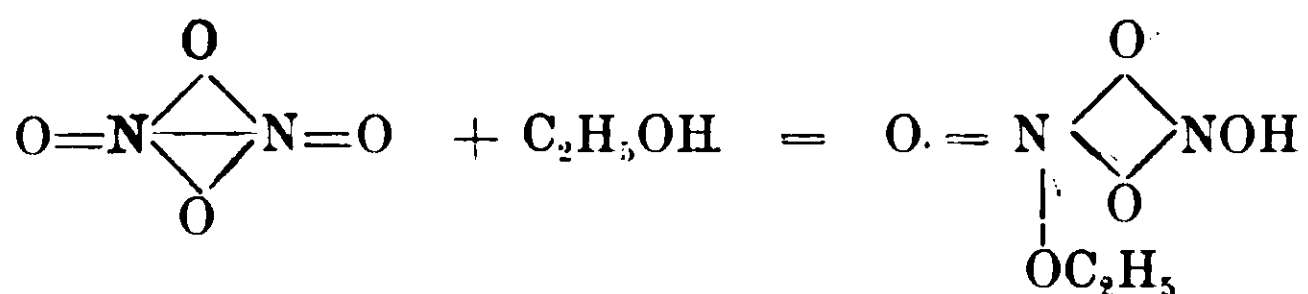
La curva di congelamento dell'alcool etilico in questo solvente fu determinata da Paternò [1]. Io impiegai la soluzione di tetrossido 6. di p. 419, che conteneva il 5,9597 % di N_2O_4, subito dopo quella lettura termometrica.

Benzolo	Alcool	Conc.	Abb. term.	M
15,9101	0,0196	0,1231	0°,100	63,0
»	0,0586	0,3683	0, 267	70,6
»	0,1170	0,7353	0, 470	80,1

Con la soluzione 8, della medesima pagina, di tetrossido d'azoto in benzolo, che conteneva 0,7634 % di N_2O_4, ricavai:

11,7749	0,0171	0,1452	0°,101	74,3
»	0,0504	0,4280	0, 288	76,0
»	0,0948	0,8051	0, 401	102,7

Per soluzioni della concentrazione 0,3253; 0,5840 e 0,9867 di alcool soltanto in benzolo Paternò ottenne rispettivamente M = 52,2; 56,8 e 66,2, calcolati con la costante 53. Come si vede, i valori da me ricavati in queste condizioni risultano un po' superiori, e sempre più col crescere della concentrazione. Ciò dimostra che una parte di alcool si va combinando con il tetrossido di azoto, forse per dare l'etere monoetilico dell'acido nitrosico:

$$O=N\langle O_2 \rangle N=O + C_2H_5OH = O=N(OC_2H_5)\langle O_2 \rangle NOH$$

La quantità che se ne forma sarebbe tanto maggiore quanto più grande è quella di alcool che si va aggiungendo, donde il crescere rapido dei valori di M. A quest'azione pare concorra pure il tempo, come fanno supporre i risultati delle due serie, i quali, mentre concordano in andamento, non sono del tutto concordanti in valori per concentrazioni corrispondenti.

[1] Gazz. chim. ital. (1889), 654.

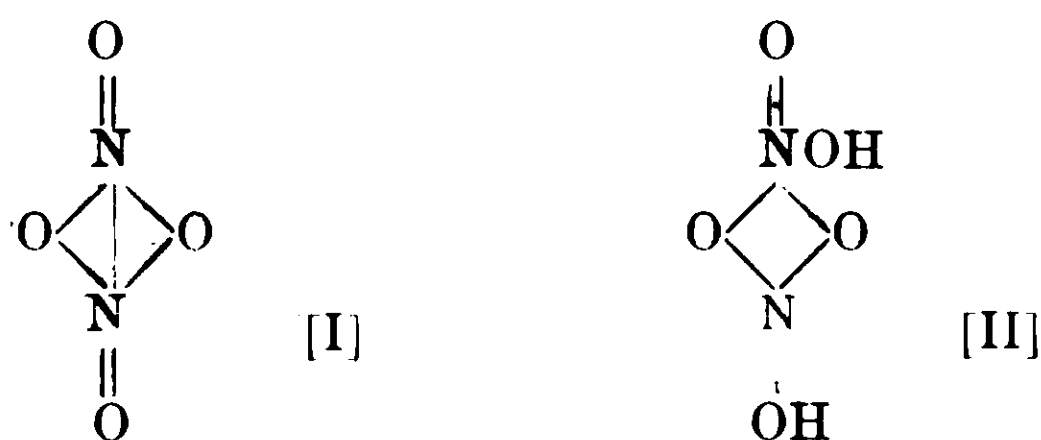
VI.

Conclusioni.

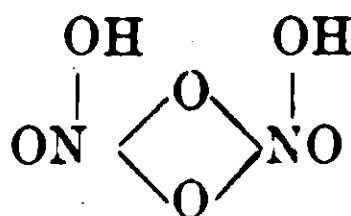
In questo lavoro ho dimostrato quanto segue:

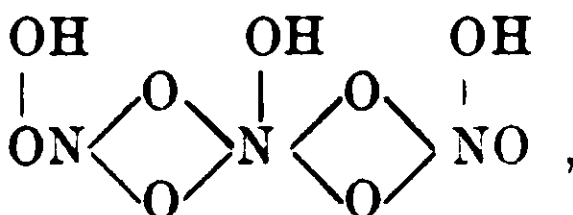
1) Il tetrossido di azoto presenta molecola quasi del tutto semplice in nitrobenzolo; spiccata tendenza a polimerizzarsi col crescere della concentrazione in benzolo; la tendenza opposta, cioè alla dissociazione in $2NO_2$ in ac. acetico, nel quale fornisce valori più piccoli del normale, che lo diventano sempre più pure col crescere della concentrazione. Questo comportamento diverso risulta in buona parte in relazione con la temperatura alla quale avviene il congelamento; ma dipende anche dalla natura del solvente.

2) L'acqua in soluzione nel nitrobenzolo dà molecola semplice a piccole concentrazioni, e di poco superiore a concentrazione un po' più elevata. Invece in soluzione di N_2O_4 in nitrobenzolo dà valori che a piccole concentrazioni si avvicinano e poi sorpassano quello triplo. Ciò mostra che in quelle condizioni tende a formarsi un idrato di tetressido di azoto, che ho chiamato acido nitrosico, al quale si può attribuire la formola [II], dando la [I] all'N_2O_4 che ne spiega tutto il comportamento:

```
      O                        O
      ||                       ||
      N                        NOH
    O<|>O                    O<  >O
      N          [I]           N          [II]
      ||                       |
      O                        OH
```

L'acido nitrosico risulta formato dall'addizione di 1 mol. di ac. nitrico con 1 mol. d'ac. nitroso. Nella serie del fosforo sarebbe quindi corrispondente dall'ac. fosfatico, meno una mol. di H_2O, che qui serve a chiudere il nucleo. La funzione alquanto basica del gruppo $>$ NOH tende a far ritornare l'acido in anidride, attraverso il sale ammonico. Da ciò la sua instabilità. Il tetrossido di azoto si deve considerare quindi come anidride nitrosica, o anidride dell'ac. nitrosico.

3) La formazione di tale acido nitrosico risulta alquanto avvalorata pure dal comportamento dell'acqua nelle soluzioni di N_2O_4 in benzolo. Pare lo sia ugualmente da quello dell'acqua sulle soluzioni di N_2O_4 in ac. acetico e dell'alcool sulle soluzioni di N_2O_4in benzolo. Sono poi da considerare come derivati dell'ac. nitrosico i nitrosati organici, forniti dall'azione di N_2O_4 sui composti etilenici ; e rispettivamente come sali monopotassici degli acidi binitrico:

```
OH      OH
|   O   |
ON<   >NO
    O
```

e trinitrico:

```
OH      OH      OH
|   O   |   O   |
ON<   >N<   >NO ,
    O       O
```

che non esistono allo stato libero, i noti sali acidi $KNO_3 . HNO_3$ e $KNO_3 . 2HNO_3$.

Da tutto questo assieme di fatti risulta che i composti ossigenati superiori dell'azoto hanno una certa tendenza a dare complessi per polimerizzazione. A differenza però di quelli forniti dallo zolfo (S_2O_6 anidride e $H_4S_2O_8$ ac. solforico ordinarii, da me già dimostrati come tali), dal fosforo e dal silicio, questi composti si dissociano molto facilmente nelle molecole semplici componenti, costituendo sistemi reversibili di una grande sensibilità. Ne viene da ciò tutta una fisonomia speciale della chimica dei composti ossigenati dell'azoto e loro derivati. Di tali sistemi ignorati finora non si è potuto tener conto nello studio di alcune forme di equilibrio, alcuni dei quali riguardanti anche processi industriali, donde l'infruttuosità dei risultati ottenuti in tale ordine di ricerche.

Ringrazio l'egregio Sig. Paolo Ferrari, ora dottore in chimica, dell'aiuto che, come laurendo, mi diede tre anni addietro nell'esecuzione di questo lavoro.

INDICE.

Pavia — Istituto di Chimica generale dell'Università, marzo 1915.

Sulla temperatura di decomposizione del nitrato di rame

Nota di LUIGI ROLLA.

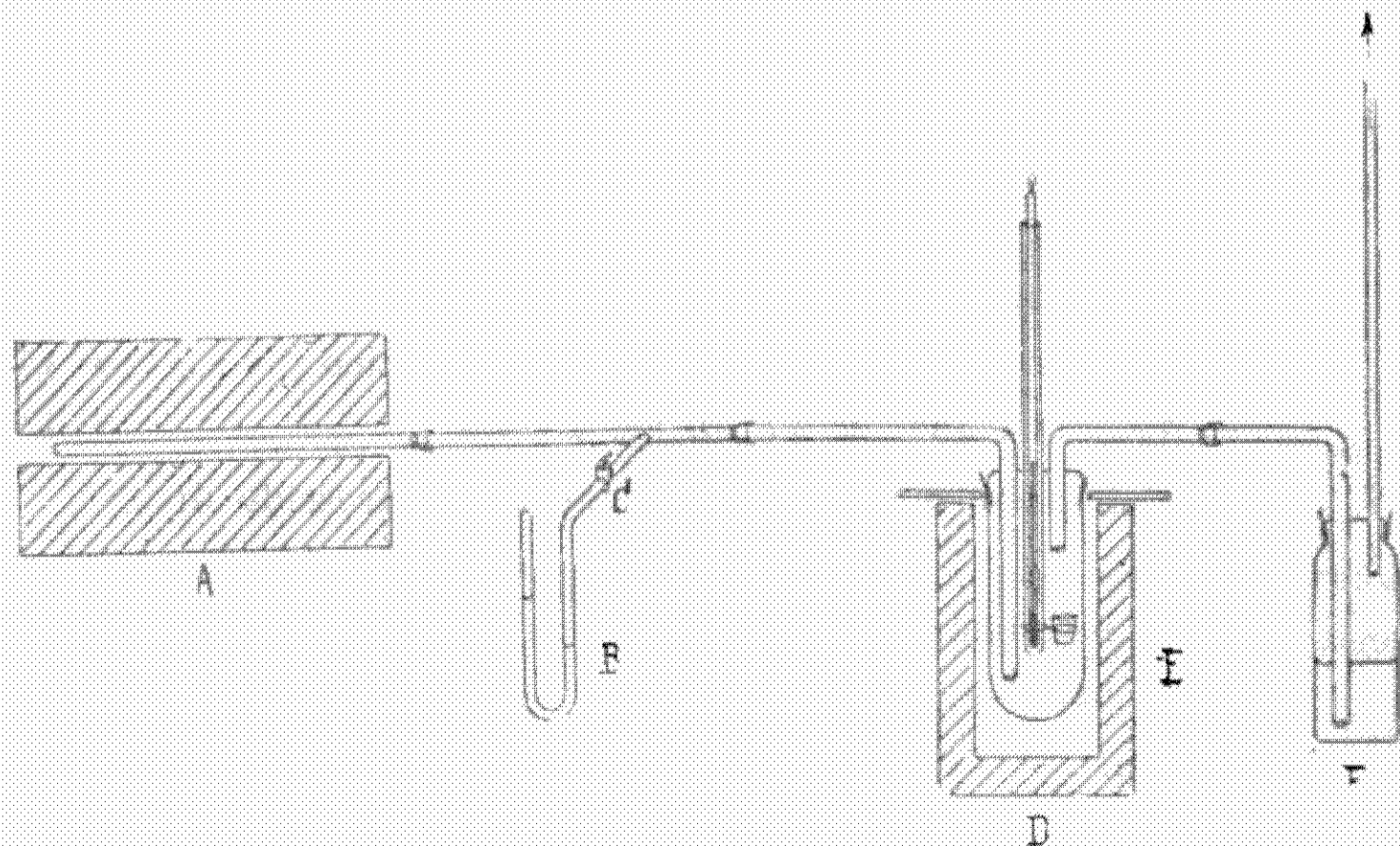
(Giunta il 14 febbraio 1915)

Lo studio dell'azione catalitica dei diversi ossidi metallici nella ossidazione dell'ammoniaca gassosa porta necessariamente a dover stabilire il meccanismo della formazione e della decomposizione dei nitrati corrispondenti. Anzitutto io mi sono occupato di determinare sperimentalmente e di calcolare, per mezzo dei dati termochimici, la temperatura alla quale ha luogo, alla pressione atmosferica, la reazione

$$2\,CuO + 4\,NO_2 + O_2 = 2\,Cu\,(NO_3)_2. \quad (1)$$

Ho fatto agire, per ciò, sopra l'ossido di rame, mantenuto a una temperatura costante, la miscela di biossido d'azoto e di ossigeno proveniente dalla decomposizione del nitrato di piombo.

La temperatura, al di sopra della quale l'ossido di rame, in queste condizioni, non subisce più alcun aumento di peso, rappresenta il punto di decomposizione del nitrato di rame anidro.

Il dispositivo sperimentale è quello rappresentato schematicamente dalla figura.

Nel forno elettrico A viene scaldato il nitrato di piombo, assolutamente secco, in un tubo di vetro di Jena, munito di un raccordo a smeriglio da una parte e chiuso all'altra estremità. I gas che ne escono, sotto una pressione misurata dal manometro B a olio di

vaselina, passano in una grossa provetta, immersa nel forno elettrico a resistenza D. Questa provetta è munita di tappo smerigliato con tre aperture, una per l'entrata, l'altra per l'uscita dei gas, e quella di mezzo per l'introduzione del termometro.

A questo, in corrispondenza del bulbo termometrico, viene assicurato con un filo di platino, un crogiolino di porcellana contenente l'ossido di rame, polverizzato, puro e secco. La miscela gassosa esce infine dalla bottiglia di lavaggio F gorgogliando nell'olio di vaselina il cui livello è regolato, mediante il manometro B in modo che, per ogni esperienza, si raggiunga sempre, colla pressione barometrica attuale, la pressione di 760 mm. di mercurio.

Prima di ogni esperienza, veniva pesata una certa quantità di CuO, e, dopo, tolto rapidamente il tappo a smeriglio del tubo E, il crogiolo era messo in un essiccatore su calce viva e, dopo completo raffreddamento, pesato.

Il piccolo forno D, il cui avvolgimento era di filo di nichel veniva riscaldato in modo. che la temperatura potesse mantenersi costante per lungo tempo nei limiti di circa 2 gradi: la temperatura del forno A, pure ad avvolgimento di nichel era regolata in modo che lo sviluppo di gas fosse lento e costante.

La durata dell'esperienza fu sempre la stessa: due ore per ciascuna temperatura. Questo tempo, beninteso, si riferisce al raggiungimento del regime di equilibrio.

La seguente Tabella riproduce i risultati ottenuti:

Temperatura	Peso iniziale	Peso finale	Press. Barometrica
70°	gr. 0,2262	0.2299	759,1
90°	0,2367	0,2386	759,1
120°	0,2674	0,2693	758,2
150°	0,2145	0.2169	758,3
180°	0,2403	0,2429	758,0
200°	0,2230	0,2218	756,1
220°	0,2471	0,2484	759,3
230°	0,2702	0,2710	752,4
235°	0,2678	0,2684	752,0
240°	0,2724	0,2727	754,0
250°	0,2240	0,2240	759,0
260°	0,2609	0,2609	757,2
300°	0,2546	0.2547	747,7

Da 240°, in su, le misure furono ripetute sempre sei volte colla stessa sostanza, e i numeri riportati nella 3ª colonna rappresentano la media delle pesate, le quali differivano solo per qualche unità nella quarta cifra decimale, talvolta per difetto, talvolta per eccesso.

Si può concludere che, alla temperatura di 250°, il biossido d'azoto e l'ossigeno, alla pressione di un'atmosfera, non abbiano più azione sull'ossido di rame, il quale può cominciar ad esercitare la sua azione catalitica.

Il calcolo della temperatura di decomposizione dei nitrati, si può fare partendo dalla teoria di Nernst ([1]). Si ha dalla (1)

$$\log(P^4_{NO_2} \cdot P_{O_2}) = - \frac{2\,Q}{4,571\,T} + \Sigma v\ 1,75 \log T + \Sigma v\ C$$

indicando con P_{NO_2}, P_{O_2} le pressioni parziali, in atmosfere, del biossido d'azoto e dell'ossigeno, con Q, il calore svolto dalla reazione (in piccole calorie), con Σv la somma delle molecole gassose che nella reazione prendono origine, e con C le costanti chimiche delle stesse molecole gassose.

Nel nostro caso:

$$\Sigma v = 5$$
$$\Sigma v\ C = 16$$

potendo porre la costante chimica del biossido di azoto uguale a 3,3 e quella dell'ossigeno, 2,8: sicchè, infine:

$$\log(P^4_{NO_2} \cdot P_{O_2}) = - \frac{2\,Q}{4,571\,T} + 8,75 \log T + 16$$

E compiendosi la reazione alla pressione di un'atmosfera:

$$\log(P^4_{NO_2} \cdot P_{O_2}) = \log \frac{4^4}{5^5}$$

e dunque:

$$\frac{Q}{4.571\,T} = 4,4 \log T + 8,5 \qquad (2)$$

Per il nitrato di rame, il valore di Q è ignoto. Thomsen ([2]) ha determinato il calore svolto dalla reazione:

$$Cu + O_2 + N_2O_4 + 6\,H_2O$$

che trovò uguale a 95590 calorie. Quando si aggiunge a questo nu-

([1]) Brill, Zeit. phys. Ch., 57, 737 (1907).
([2]) Thermochem. Unters. Enke (1906), pag. 255.

mero 12900 calorie dovute alla dissociazione del tetrossido di azoto in biossido e si tolgano 39700 calorie dovute alla reazione:

$$Cu + O = CuO,$$

si ha il calore di formazione del nitrato di rame esaidrato, secondo l'equazione:

$$CuO + 2\,NO_2 + O + 6\,H_2O = Cu(NO_3)_2 \,.\, 6\,H_2O$$

Da questo numero, basta togliere quello che rappresenta le calorie d'idratazione, per avere Q.

Per far ciò è necessario misurare il calore di soluzione del nitrato di rame anidro e sottrarne il calore di soluzione del nitrato di rame idrato.

La preparazione del nitrato di rame anidro è stata oggetto di studio da parte di Ditte [1], sebbene questo autore, in realtà, non l'abbia ottenuto. Esiste un gruppo di nitrati, al quale appartiene quello di rame, che, sotto l'azione del calore, fondono nella loro acqua di cristallizzazione. Questa si evapora, insieme con dell'acido nitrico e resta una sostanza che contiene ancora dell'acqua, in quantità più o meno grande, e del nitrato basico. Questo, trattato con acido nitrico fumante, si trasforma in nitrato neutro e l'acqua che contiene ancora si può togliere aggiungendo anidride nitrica.

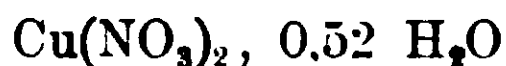
Io ho trattato il nitrato di rame (ottenuto per azione dell'acido nitrico diluito sull'ossido di rame) dopo averlo tenuto sull'acido solforico concentrato, nel vuoto per una settimana, con acido nitrico fumante e poi ho aggiunto anidride nitrica in leggero eccesso. Dopo l'essiccamento prolungato nel vuoto, sopra la calce viva e l'acido solforico, in modo che qualunque traccia di vapore acido fosse scomparsa, ottenni un sale biancastro che, all'analisi, dimostrò contenere ancora una frazione di molecola di acqua.

In due preparazioni, per esempio, l'analisi dette i seguenti risultati:

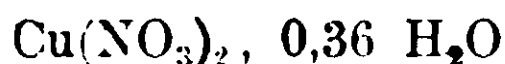
Gr. 0,3942 di sostanza dettero, per elettrolisi, gr. 0,1272 di Cu pari al 32,27 %.

Gr. 0,3206 di sostanza dettero gr. 0,1080 di Cu [33.68 %].

Il primo campione corrisponde dunque a:

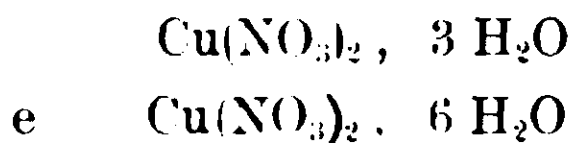
$$Cu(NO_3)_2,\ 0.52\ H_2O$$

(1) C. R., *89*, (1879), pagg. 576, 641.

e il secondo a:

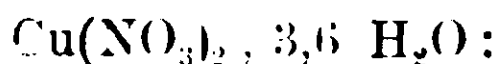
$$Cu(NO_3)_2,\ 0,36\ H_2O$$

Sabatier [1] ha dimostrato che il sale a sei molecole di acqua, per sfiorimento sull'acido solforico, alla temperatura ordinaria, dà il sale triidrato. Si può affermare dunque che il sale ottenuto è una miscela di $Cu(NO_3)_2$, $3\ H_2O$ e $Cu(NO_3)_2$.

Le misure di calore di soluzione furono fatte con un calorimetro costituito da un vaso di Dewar munito di un tappo con tre fori, attraverso ai quali passavano, a perfetta tenuta, un termometro Beckmann, l'agitatore in vetro mosso meccanicamente, e il tubo per l'introduzione della sostanza. Questo era costituito da una provetta in vetro sottile, ben tappata, nella quale, prima dell'esperienza, veniva pesato, colle precauzioni necessarie per impedire, il più possibile, l'idratazione, il sale insieme con una sottile bacchetta di vetro a punta che serviva poi per sfondare la provetta. La sostanza era pesata in tale quantità che il livello del liquido nel vaso di Dewar fosse più alto di quello a cui giungeva il sale nella provetta. La quantità d'acqua veniva misurata in modo da aver sempre la stessa concentrazione della soluzione [una molecola grammo di sale in 7200 litri di acqua], per avere dei dati comparabili con quelli di Thomsen.

Si sperimentò dapprima con un sale che fosse da riguardarsi come una miscela di:

$$Cu(NO_3)_2,\ 3\ H_2O$$
e
$$Cu(NO_3)_2,\ 6\ H_2O$$

Dal dato ottenuto, assumendo come calore di soluzione del sale esaidrato, quello di Thomsen [2] si calcola il calore di soluzione di quello triidrato.

Si ebbe, per esempio per un sale la cui composizione corrispondeva a

$$Cu(NO_3)_2,\ 3,6\ H_2O:$$

calore di solubilità:

— 4184
— 4213
— 4151 .

[1] C. R. *125*, 303 (1897).
[2] Loc. cit.

Da questi numeri si ricava, chiamando con x il numero di molecole di $Cu(NO_3)_2$, $6H_2O$ che è contenuto in 100 molecole del sale in quistione,

$$(100 - x)\,3 + 6\,x = 360$$
$$x = 20$$

Dunque, se il calore di soluzione del sale esaidrato è — 10710 calorie, si hanno, per il sale $Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$, i seguenti numeri:

— 2552

— 2589

— 2509

dei quali si può prendere la media, uguale a — 2550 calorie.

Questo valore è in ottimo accordo con quello ottenuto da Sabatier [1]. Questo Autore dà infatti come calore di soluzione del nitrato di rame triidrato, — 2500 calorie.

La seguente Tabella riproduce i risultati ottenuti nelle esperienze sui sali anidri.

Sale	Calore soluzione
$Cu(NO_3)_2$, $0{,}52H_2O$	+ 7818
$Cu(NO_3)$, $0{,}36H_2O$	+ 8032

Nel primo caso, su 100 molecole di sale, 14 sono di nitrato di rame triidrato, nel secondo caso, per 88 molecole di $Cu(NO_3)_2$, se ne hanno 12 di $Cu(NO)_3$, il cui calore di soluzione viene posto eguale a — 2550 calorie.

Da questi numeri si ottiene, come calore di soluzione del nitrato di rame anidro, rispettivamente

9501

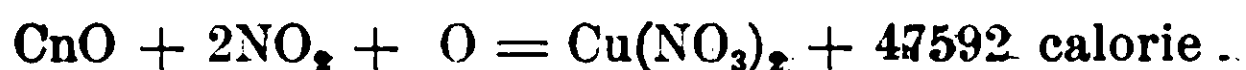
9475

Media 9488.

Il calore d'idratazione del nitrato di rame è dunque

$$10710 + 9488 = 20198 \text{ calorie.}$$

E si ha

$$CnO + 2NO_2 + O = Cu(NO_3)_2 + 47592 \text{ calorie.}$$

Ponendo $T = 523$ nella (2), si trova

$$Q = 48917.$$

[1] C. R. Vol. *125*, 303 (1897).

La differenza del 2,6 % tra il valore calcolato e quello trovato è piccola se si pensa agli errori da cui è affetta la determinazione sperimentale, e se si considera che la formola di Nernst ha solo valore di formola approssimata.

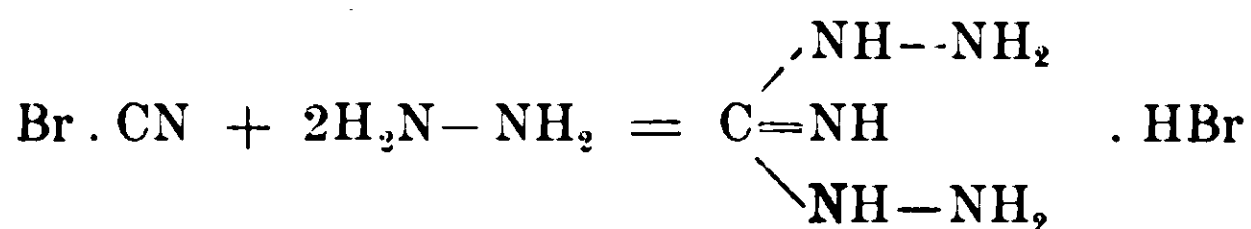
Genova — Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Derivati della diamidoguanidina

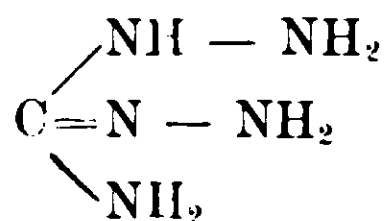
Nota di AUGUSTO GAITER.

(Giunta il 4 marzo 1915)

Per azione del bromuro di cianogeno sull'idrazina Pellizzari e Cantoni [1] ottennero il bromidrato della diamidoguanidina secondo l'equazione:

$$Br.CN + 2H_2N-NH_2 = C\begin{cases} NH-NH_2 \\ =NH \\ NH-NH_2 \end{cases} .HBr$$

sostanza, che descrissero assieme a varii sali e prodotti secondari che sempre accompagnano la reazione. Condizioni per un miglior rendimento e più facile separazione furono date in un ulteriore lavoro da Pellizzari e me [2]. Altre ricerche non erano ancora state fatte su questa sostanza che si può prestare a parecchie reazioni interessanti.

In primo luogo sarebbe da discutersi, oltre la formula simmetrica sopra scritta, anche quella dissimetrica o idrazonica:

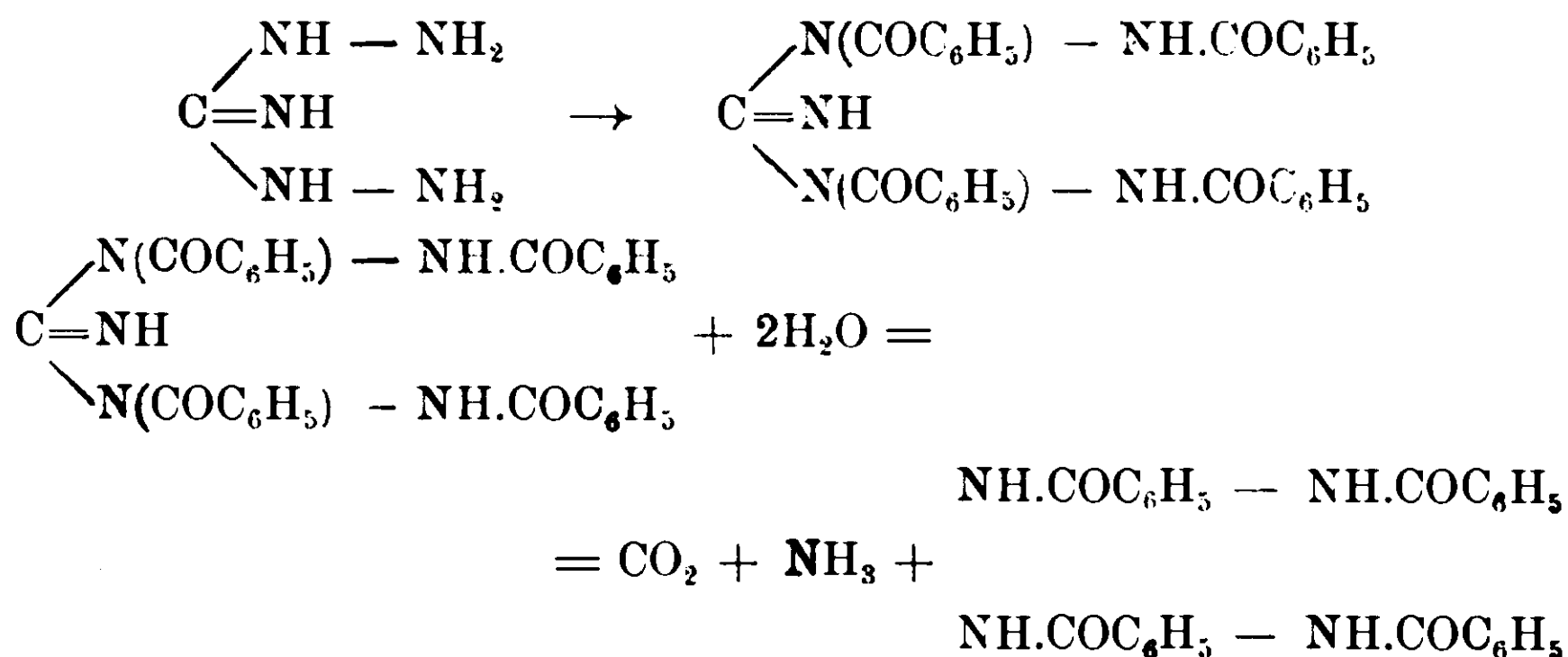
$$C\begin{cases} NH-NH_2 \\ =N-NH_2 \\ NH_2 \end{cases}$$

Infatti se si pensa che il gruppo amidoiminico $=N.NH_2$ esiste certamente nella triamidoguanidina la cui formazione è molto facile [3], potrebbe anche supporsi esistere nella diamidoguanidina. Come per l'amidoguanidina, Thiele dà la formola imidica, mentre Ponzio e Gastaldi [4] per la formazione della diaminotetrazina ammettono che

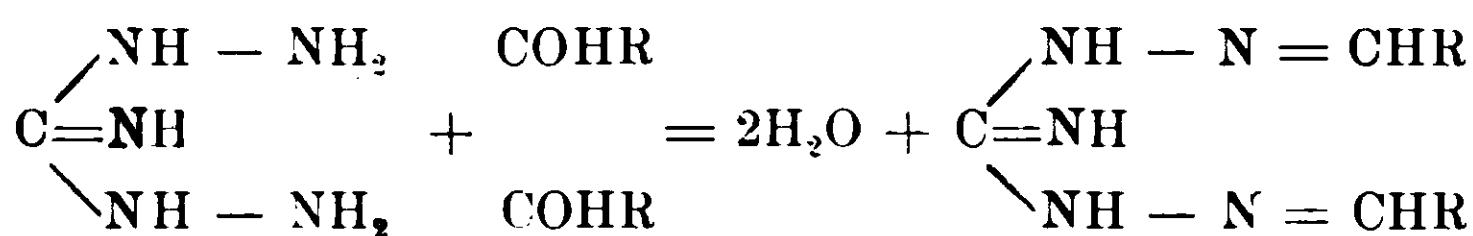
[1] Gazz. Chim. Ital. XXXV a. pag. 291.
[2] » » » XXXXIV a. pag. 72.
[3] » » » XXXXIV b. pag. 78.
[4] » » » XXXXIII b. pag. 129.

reagisca secondo la formola idrazonica, potrebbe darsi che anche per la diamidoguanidina si verificassero tutte e due le forme; però nelle mie ricerche non ho trovato nessun fatto per ora che si debba spiegare colla formola dissimetrica o idrazonica, mentre invece ho una reazione positiva per la forma simmetrica. Infatti col cloruro di benzoile oltre ad un derivato bisostituito ottengo pure la tetrabenzoildiamidoguanidina, che per idrolisi dà quantitativamente due molecole di dibenzoilidrazide simmetrica:

$$C\begin{cases} NH - NH_2 \\ =NH \\ NH - NH_2 \end{cases} \rightarrow C\begin{cases} N(COC_6H_5) - NH.COC_6H_5 \\ =NH \\ N(COC_6H_5) - NH.COC_6H_5 \end{cases}$$

$$C\begin{cases} N(COC_6H_5) - NH.COC_6H_5 \\ =NH \\ N(COC_6H_5) - NH.COC_6H_5 \end{cases} + 2H_2O =$$

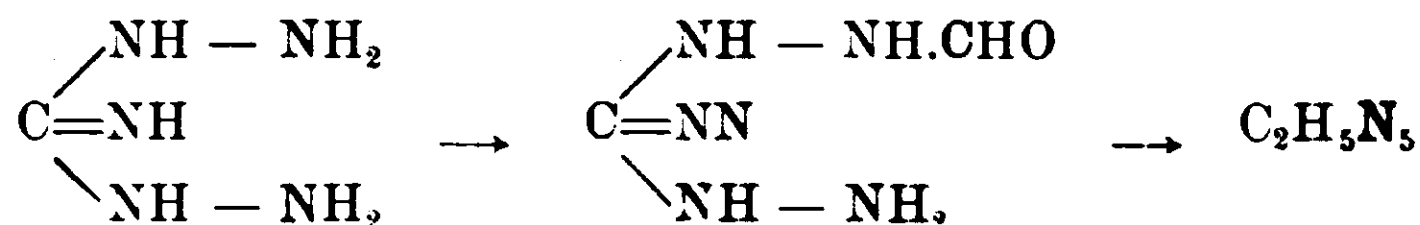
$$= CO_2 + NH_3 + \begin{matrix} NH.COC_6H_5 - NH.COC_6H_5 \\ NH.COC_6H_5 - NH.COC_6H_5 \end{matrix}$$

Procedendo nello studio si riscontrò una spiccata analogia fra la diamido e l'amidoguanidina, poichè allo stesso modo di quest'ultima dà prodotti di addizione colle aldeidi della serie grassa ed aromatica, inoltre reagisce cogli acidi organici per dare dei nuclei triazolici amidati. Lo schema secondo cui avvengono le reazioni colle aldeidi è il seguente:

$$C\begin{cases} NH - NH_2 \\ =NH \\ NH - NH_2 \end{cases} + \begin{matrix} COHR \\ \\ COHR \end{matrix} = 2H_2O + C\begin{cases} NH - N = CHR \\ =NH \\ NH - N = CHR \end{cases}$$

è quello cioè di una sostanza che abbia due radicali idrazinici. Come già era stato fatto coll'aldeide benzoica, ho fatto agire l'aldeide salicilica, nitrobenzoica ed il gliossale: in tutti i casi si forma il bromidrato del prodotto di condensazione il quale avendo ancora i caratteri di una guanidina ha proprietà basiche. Mentre la diamidoguanidina libera non si potè ottenere per la sua grande solubilità e facile alterazione, questi prodotti di condensazione si possono separare assai facilmente dal sale e danno sostanze ben cristallizzate. Il prodotto di addizione del gliossale avviene con una molecola della base e quindi rappresenta probabilmente un nucleo chiuso eptagonale o esagonale a seconda che la diamidoguanidina agisce nella forma solita o in quella desmotropica idra-

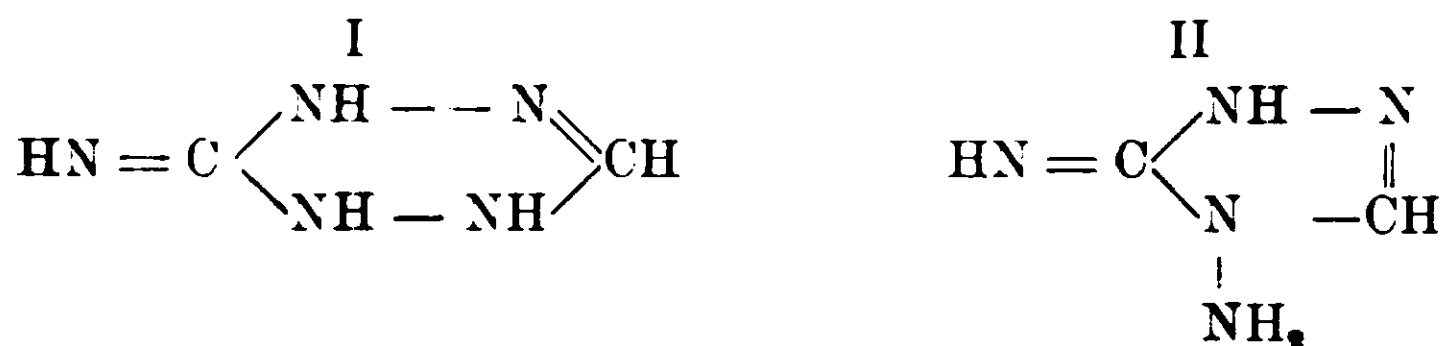
zonica. Non ho ancora dati sufficienti per decidere, e di questo composto mi occuperò in seguito.

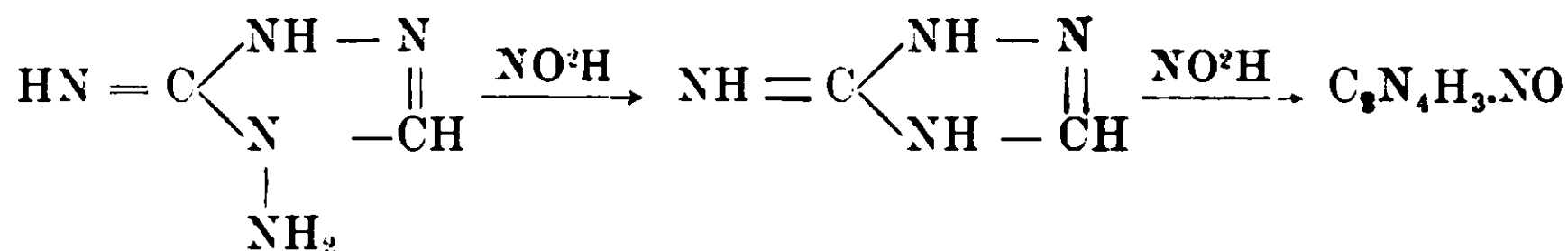
Interessante è anche la reazione dei sali di diamidoguanidina coll'acido formico ed omologhi: reazione che avviene fra una molecola di bromidrato della base e una molecola di acido organico. Per eliminazione di due molecole d'acqua si ottiene il sale di una base a cui certamente spetta una costituzione a nucleo chiuso:

Questa reazione avviene certamente in due fasi: in un primo tempo si sostituisce il residuo dell'acido all'idrogeno aminico e si forma il derivato mono formilico, che non son però riuscito a separare, quindi la reazione si completa, si elimina una seconda molecola d'acqua e la catena si chiude.

$$C\begin{cases} NH - NH_2 \\ =NH \\ NH - NH_2 \end{cases} \longrightarrow C\begin{cases} NH - NH.CHO \\ =NN \\ NH - NH_2 \end{cases} \longrightarrow C_2H_5N_5$$

Pel prodotto che ne deriva sono possibili due formole: una a nucleo esagonale e l'altra pentagonale

$$\text{I} \qquad HN = C\begin{cases} NH - - N \\ NH - NH \end{cases}\! \qquad\qquad\qquad >CH$$

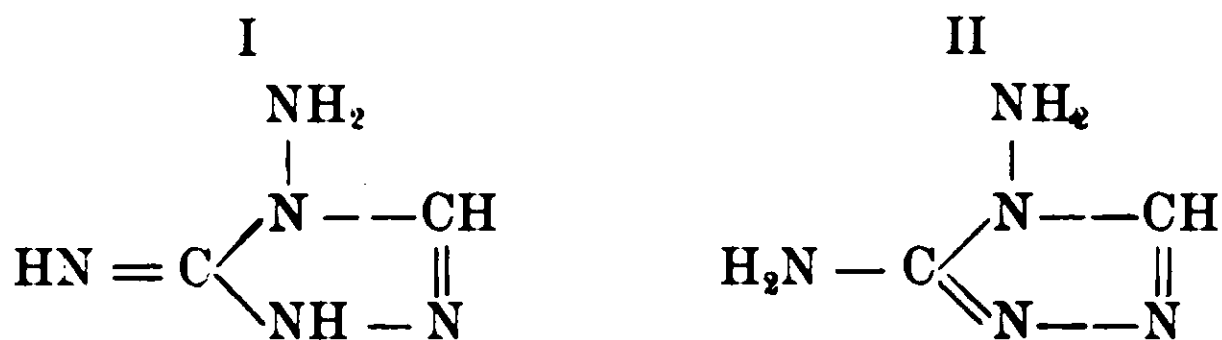
$$\text{II} \qquad HN = C\begin{cases} NH - N \\ \qquad\ \ \| \\ N \quad -CH \\ | \\ NH_2 \end{cases}$$

Il comportamento chimico però dice subito che la sostanza è un derivato triazolico perchè coll'aldeide benzoica essa forma un composto di condensazione pel quale occorre un gruppo NH_2 come è nella formola II e perchè coll'acido nitroso sono arrivato ad ottenere un derivato nitroso identico a quello che dà l'amidotriazolo di Thiele e Manchot (1). La reazione si compie nel modo seguente:

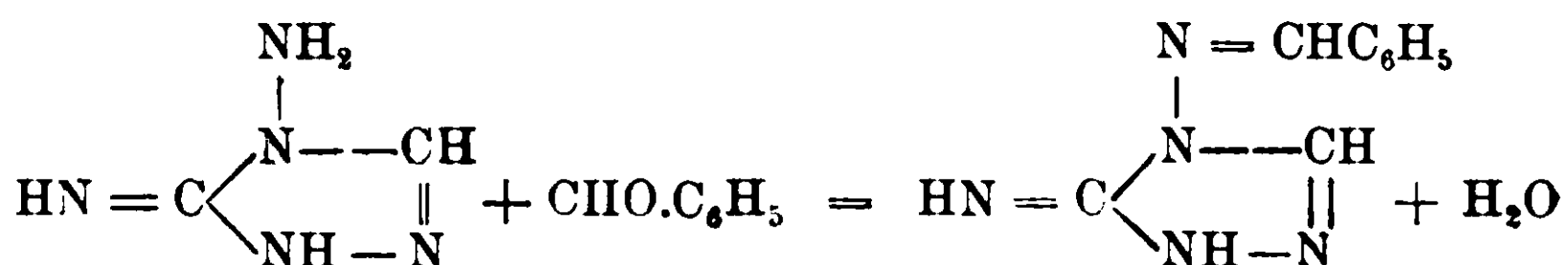
$$HN = C\begin{cases} NH - N \\ \qquad\ \ \| \\ N \quad -CH \\ | \\ NH_2 \end{cases} \xrightarrow{NO^2H} NH = C\begin{cases} NH - N \\ \qquad\ \ \| \\ NH - CH \end{cases} \xrightarrow{NO^2H} C_2N_4H_3.NO$$

cioè l'acido nitroso toglie prima il gruppo amminico e quindi agisce sul composto formatosi per dare il nitroso derivato.

Escluso il nucleo esagonale e stabilito quello pentagonale, che

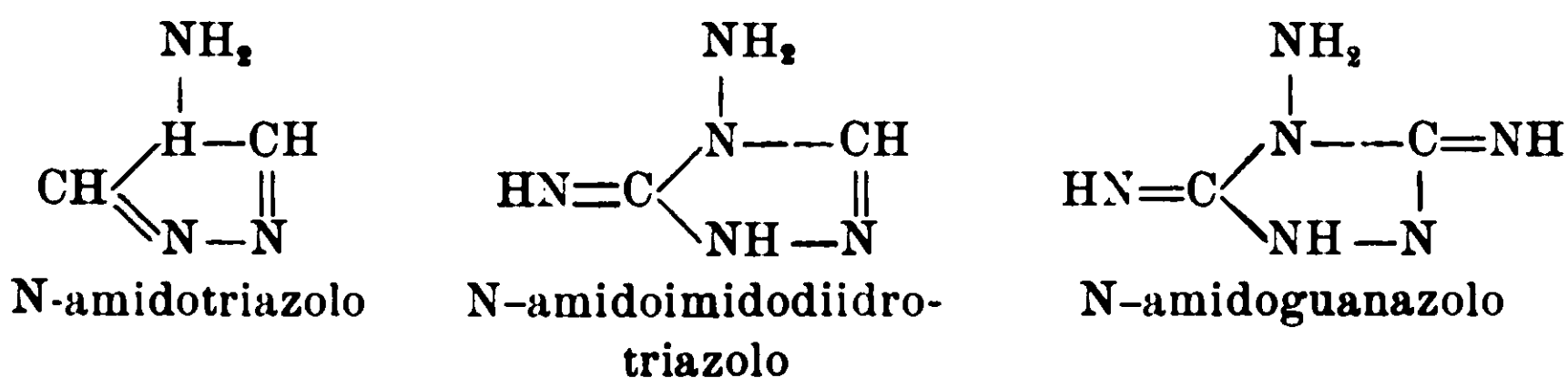
(1) Ann. der Ch. und Ph. 303, pag. 45 anno 1898.

del resto, come è dimostrato in molti altri casi, si forma di preferenza, rimangono da considerare le due forme tautomere

```
           I                          II
          NH2                        NH2
          |                          |
         ,N — —CH                   ,N——CH
HN = C<       ||          H2N — C<       ||
         `NH — N                    `N——N
```

Mentre Thiele e Manchot pel loro composto preferiscono la formula del tipo II io preferisco pel mio quella imidica (I) perchè ho avuto la condensazione con una sola molecola di aldeide

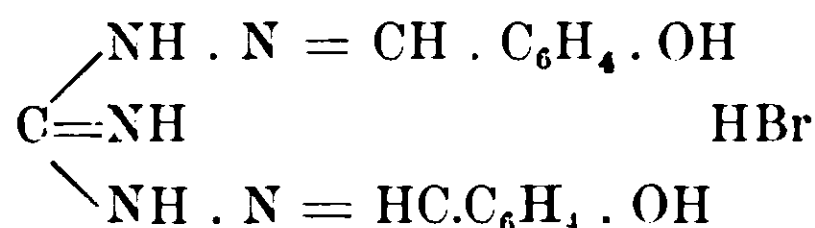
```
       NH2                                   N = CHC6H5
       |                                     |
      ,N——CH                                ,N——CH
HN = C<     ||  + CHO.C6H5  =  HN = C<           ||  + H2O
      `NH — N                               `NH—N
```

e non con due come doveva dare un prodotto che avesse la formula II: del resto è probabile che la sostanza possa rispondere all'una e all'altra forma secondo le reazioni.

La base che chiamerò N-amidoimidodiidrotriazolo è da considerarsi come il termine di mezzo fra l'N-amidotriazolo ([1]) e l'N-amidoguanazolo ([2]) per le quali sostanze era stata data prima la formula esagonale che con posteriori lavori venne cambiata in quella attuale

```
     NH2                    NH2                      NH2
     |                      |                        |
    ,H—CH                  ,N——CH                   ,N——C=NH
CH<      ||        HN=C<        ||          HN=C<         |
    `N—N                   `NH—N                    `NH—N
N-amidotriazolo     N-amidoimidodiidro-          N-amidoguanazolo
                         triazolo
```

Nella forma desmotropica amminica il mio composto e l'amidoguanazolo vengono ad assumere rispettivamente la formula di un diamido e triamidotriazolo. Ho già intrapreso delle ricerche analoghe sulla triamidoguanidina e mi riserbo di darne comunicazione prossimamente.

([1]) Berichte, 39, pag. 2618, 3372, 4106.
([2]) Gazz. Chim. It. 37, II_1 pag. 317.

Bromidrato di salicilidendiamidoguanidina

$$C\begin{cases} NH \, . \, N = CH \, . \, C_6H_4 \, . \, OH \\ =NH \qquad\qquad\qquad\qquad HBr \\ NH \, . \, N = HC.C_6H_4 \, . \, OH \end{cases}$$

Quantità calcolate di bromidrato di diamidoguanidina (1 molecola) e di aldeide salicilica (2 mol.) in soluzione acquosa furono fatte reagire in presenza di qualche goccia di acido bromidrico. Subito si forma un precipitato caseoso poco solubile in acqua, molto in alcool: il prodotto ricristallizzato da quest'ultimo solvente fonde a 240°.

Gr. 0,1495 di sostanza diedero cc. 23,6 di azoto a 752 mm. e 11°.

Gr. 0,1000 di sostanza consumarono cc. 2,65 di sol. N/10 di $AgNO_3$ corrispondenti a gr. 0,0212 di bromo.

Calcolato: N % 18,42; Br % 21,01; Trovato: N % 18,77; Br % 21,20.

Salicilendiamidoguanidina $C_{15}H_{15}N_5O_2$.

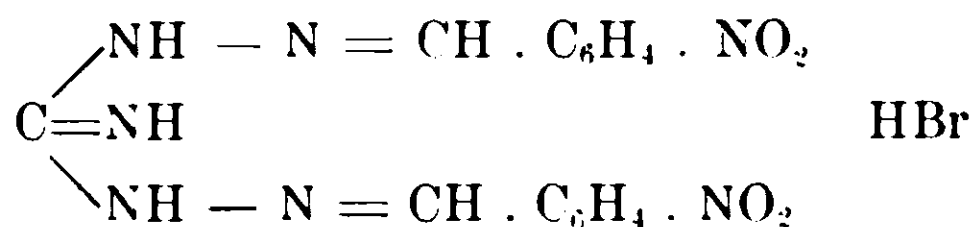
Dal bromidrato sciolto in acqua per aggiunta di carbonato sodico fu separato l'idrazone che cristallizzato dall'alcool si ha sotto forma di scagliette lucenti galline che fondono a 201-203°. E' poco solubile in benzolo, insolubile in acqua, discretamente in alcool.

Gr. 0.1500 di sostanza diedero cc. 28,9 di azoto a 760 mm. e 8°,2.

Gr. 0,1040 di sostanza diedero cc. 20,6 di azoto a 758 mm. e 17°.

	Trovato		Calcolato
	I	II	
N %	23.34	23.26	23,57

Bromidrato di m-nitrobenzilidendiamidoguanidina

$$C\begin{cases} NH - N = CH \, . \, C_6H_4 \, . \, NO_2 \\ =NH \qquad\qquad\qquad\qquad HBr \\ NH - N = CH \, . \, C_6H_4 \, . \, NO_2 \end{cases}$$

Quantità calcolate di m-nitrobenzaldeide e bromidrato di diamidoguanidina in soluzione alcoolica furono fatte reagire: si forma istantaneamente, anche senza aggiunta di acido, un precipitato pulverulento giallo che alla luce a poco a poco si arrossa. Il prodotto così ottenuto è pochissimo solubile in alcool bollente, è insolubile negli altri solventi comuni, acqua, etere, benzolo. Fonde a 292° decomponendosi.

Gr. 0,2532 di sostanza consumarono cc. 5,8 di soluzione $N/_{10}$ di $AgNO_3$ pari a gr. 0,0464 di Br.

Gr. 0,1339 di sostanza diedero cc. 25,4 di azoto a 760 mm. e 10°.

E su 100 parti:

Calcolato: Br 18,34; N 22,47; Trovato: Br 18,32; N 22,47.

m-Nitrobenzilidendiamidoguanidina $C_{15}H_{13}N_7O_4$.

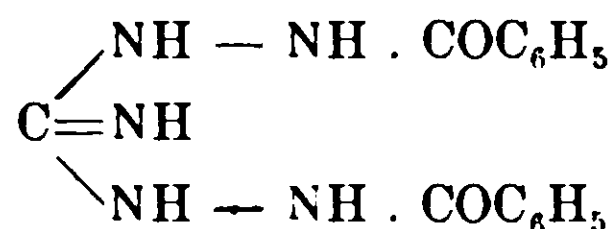
Il bromidrato di nitrobenzilidendiamidoguanidina sospeso in acqua ammoniacale all'ebollizione libera l'idrazone costituito da minutissimi cristalli di color giallo.

Questa base è insolubile nei solventi ordinari e si purifica facendola bollire un certo tempo in acqua; il suo punto di fusione è 240-242°.

Gr. 0,1250 di sostanza diedero cc. 29,4 di azoto a 16° e 756 mm. di pressione.

Calcolato: N °/₀ 27,60; Trovato: N °/₀ 27,68.

Dibenzoildiamidoguanidina

$$C \begin{cases} NH - NH \,.\, COC_6H_5 \\ =NH \\ NH - NH \,.\, COC_6H_5 \end{cases}$$

Gr. 2 di br. di diamidoguanidina (1 mol.) sciolti in 20 cc. di acqua a freddo furono posti a reagire con gr. 1,71 di cloruro di benzoile (2 mol.) previa aggiunta di gr. 1,97 di idrato potassico (3 mol.). La reazione avviene con sviluppo di calore e dalla soluzione acquosa si separa un prodotto cristallino scuro che si purifica cristallizzandolo dall'alcool, in cui non è molto solubile. Si ha così una sostanza di color madreperlaceo in forme dendritiche dalle soluzioni concentrate, ed in scagliette minutissime da quelle diluite che fonde a 210-211°.

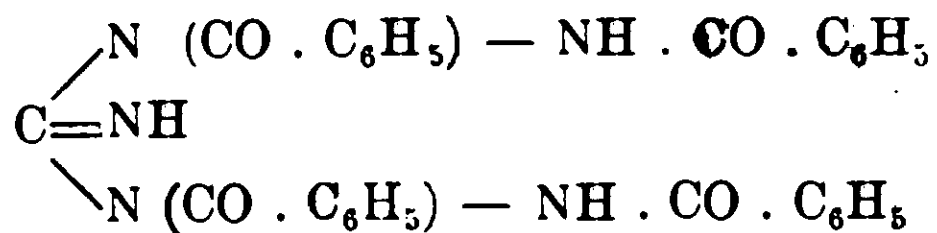
L'analisi per questo prodotto diede il seguente risultato:

Gr. 0,1187 di sostanza diedero cc. 23,2 di azoto a 760 mm. e 7°.

Calcolato: N °/₀ 23,57; Trovato: N °/₀ 23,49.

Il rendimento della sostanza è piccolo benchè le quantità prese sieno calcolate per la completa trasformazione della base in derivato dibenzoilico. Si forma invece una certa quantità di tetrabenzoil-derivato e il liquido rimane alcalino per base libera.

Tetrabenzoildiamidoguanidina simmetrica

$$C \begin{cases} N(CO.C_6H_5)-NH.CO.C_6H_5 \\ =NH \\ N(CO.C_6H_5)-NH.CO.C_6H_5 \end{cases}$$

Se al liquido alcalino da cui si separò la dibenzoildiamidoguanidina si aggiunge acido cloridrico fino a leggera reazione acida, subito si separa una sostanza bianca di aspetto caseoso che lavata sui filtro oon molta aoqua (fino a che le acque di lavaggio non hanno più reazione aoida) e seccata appare formata da una polvere cristallina bianca lucente che fonde a 169°.

La sostanza è solubile in aoqua, in alcool e negli altri solventi comuni, ma come dirò in seguito, se la si riscalda in liquidi anche leggerissimamente acidi od alcalini, si idrolizza e quindi non si può cristallizzarla, ma si ottiene assai pura coi lavaggio a freddo.

Gr. 0,1166 di sostanza diedero cc. 13,2 di azoto a 10° e 751 mm. di pressione.

Gr. 0,1794 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto a 16° e 752 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{29}H_{23}N_5O_4$
N °/₀	13,51	13,86
	13,91	

Se il prodotto greggio della reazione si fa bollire con acqua, lentamente si ha sviluppo di ammoniaca visibile colle carte reattive e per raffreddamento si ottiene una massa bianca alle volte con leggera sfumatura rosa che racchiude tutto il liquido, se la soluzione è piuttosto concentrata, altrimenti all'inizio della cristallizzazione si vedono colla lente dei ciuffi di aghi minutissimi e leggeri che partono da un punto attorno a cui si dispongono a raggiera e che ad occhio nudo sembrano muffe.

La sostanza fonde a 237°.

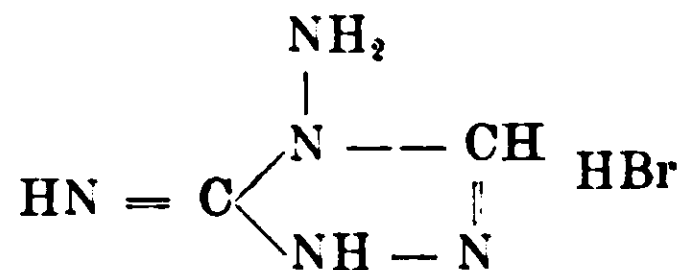
Gr. 0,1583 di sostanza diedero cc. 15,3 di azoto a 750 mm. e 8°,5.

Calcolato: N °/₀ 11 66 ; Trovato: N °/₀ 11,83.

Il risultato dell'analisi ed il punto di fusione dimostrano che l'idrolisi del tetrabenzoilderivato della diamidoguanidina dà la dibenzoilidrazina simmetrica: e ciò è quanto ho confermato confrontando il mio prodotto d'idrolisi con quello di Curtius e di Pellizzari [1].

[1] Journ. f. Prak. Chem: 50, 299. Rend. Acc. dei Lincei. VIII, 1 Sem., Serie 5, fasc. 7.

Bromidrato di N-amido-imido-diidrotriazolo

$$HN = C\begin{cases} N(NH_2) - CH \\ NH - N \end{cases} HBr$$

Quantità equimolecolari di ac. formico puro e di br. di diamidoguanidina furono riscaldati a ricadere per 3 ore a bagno maria. Dopo poco tempo tutto si scioglie e in capo ad un'ora già comincia a separarsi sostanza cristallina; si continuò a riscaldare fino a che tutto si solidificò, il che avviene in generale dopo 3 ore. Il prodotto della reazione si sciolse in alcool da cui cristallizzò in aghetti bianchi lucenti pesanti che fondono fra 216 e 218° e che riscaldati a temperatura superiore si decompongono. Il rendimento è del 90 % circa del calcolato. Il bromidrato di amidoimidodiidrotriazolo è solubilissimo in acqua anche a freddo, in alcool si scioglie bene a caldo. A caldo riduce un po' il $AgNO_3$ ammoniacale.

Gr. 0,1516 di sostanza diedero cc. 49 di azoto a 13° e 769 mm.

Gr. 0,1184 di sostanza consumarono cc. 6,5 di soluzione N/10 di $AgNO_3$ pari a gr. 0,0520 di Br.

Calcolato: N % 38,88 ; Br 44,44 ; Trovato : N % 34,92 ; Br % 44,34.

N-Amido-imidodiidrotriazolo $C_2H_5N_5$.

Per avere la base libera si misero a reagire quantità calcolate di ossido umido d'argento e bromidrato di amidoimidodiidrotriazolo; dopo 48 ore si filtrò e si tirò a secco a b. m. Il residuo fu sciolto in alcool dal quale si ebbe cristallizzato in aghi leggermente colorati n giallo che fondono a 208°.

La sostanza è molto solubile in acqua, non molto in alcool. Reagisce leggermente alcalina alle carte; trattata con $AgNO_3$ dà un precipitato bianco voluminoso solubile a freddo in NH_3 e in HNO_3.

Gr. 0,0562 di sostanza diedero cc. 33,3 di azoto a 12° e 761 mm.

Gr. 0,2703 di sostanza diedero gr. 0,2440 di CO_2 e gr. 0,1292 di H_2O.

Calcolato: N % 70,70; C % 24,24; H % 5,05.

Trovato: N % 71,03; C % 24,61; H % 5,34.

Picrato di N-amido-imidodiidrotriazolo $C_2H_5N_5 . C_6H_3N_3O_7$. — Il picrato si precipita dalla soluzione del bromidrato della base per l'aggiunta di una soluzione di acido picrico. Se si cristallizza ancora una volta dall'acqua, o meglio dall'alcool si ha sotto forma di minutissimi cristalli lucenti che fondono a 192°.

Gr. 0,1853 di sostanza diedero cc. 53 di azoto a 11°,8 e 763 mm.

Calcolato: N % 34,14; Trovato: N % 34,40.

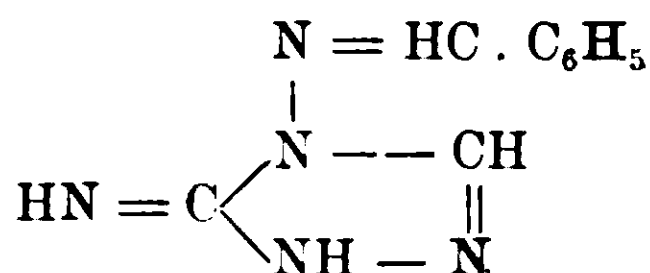
Nitrato di N-Amido-imidodiidrotriazolo $C_2H_5N_5 . NO_3H$. — Gr. 10 di bromidrato della base (2 mol) si trattarono con gr. 9,19 di nitrato di piombo sciogliendo il tutto in poca acqua a leggero calore.

Per raffreddamento si separa gran parte del bromuro di piombo formatosi e il liquido per concentrazione dà il nitrato della base un po' impuro per bromuro di piombo. Questo si elimina in massima parte con successive cristallizzazioni dall'acqua e le ultime tracce si tolgono con una corrente di idrogeno solforato. Per evaporazione del liquido si ottengono dei cristalli aciculari un po' impuri che sciolti in alcool si separano da questo solvente in aghi bianchi lucenti che fondono a 194° decomponendosi a temperatura superiore.

Gr. 0,0751 di sostanza diedero cc. 32,2 di azoto a 18°,8 e 763 mm.

Calcolato: N % 51,85; Trovato: N % 51,76.

Benzilidenderivato dell'N-amido-imidodiidrotriazolo.

```
            N = HC . C6H5
            |
           N —— CH
HN = C<          ||
           NH — N
```

Il bromidrato di amidoimidodiidrotriazolo trattato con aldeide benzoica e qualche goccia di HBr non dà niente o pochissimo prodotto perchè il benzilidenderivato che si forma è solubilissimo in liquido acido e di conseguenza rimane sciolto; basta però alcalinizzare con **KOH** perchè subito si separi la base in lamine lucenti galline che fondono a 235°-236°. E' poco solubile in acqua, pochissimo nelle basi, abbastanza in alcool, solubilissima negli acidi minerali anche diluiti.

Gr. 0,0957 di sostanza diedero cc. 30 di azoto a 12° e 751 mm.

Calcolato: N % 37,43; Trovato: N % 37,09.

Con $AgNO_3$ dà un abbondante e voluminoso precipitato giallo

che si scioglie in HNO_3 e riprecipita con NH_3 sciogliendosi però in eccesso di base.

Nitroso derivato $C_2N_4H_3.NO$. — Gr. 10 di bromidrato di $C_2H_5N_5$, sciolti a freddo in 100 d'acqua furono fatti reagire con gr. 4,4 di nitrito potassico. Mantenendo la miscela a temperatura ordinaria si hanno subito indizi della reazione perchè il liquido si colora in giallo arancіato e sviluppa una copiosa quantità di gas mentre che lentamente lascia depositare il nitroso derivato sotto forma di cristallini gialli poco solubili in acqua ed in alcool e che danno la reazione del Liebermann. Se a poco a poco si concentrano le acque madri si ottengono altre porzioni dello stesso prodotto mentre che per effetto del calore la reazione si completa. Il rendimento però è scarso. Il nitrosoderivato così ottenuto non si presta ad essere purificato data la sua poca solubilità nei solventi ordinari per cui si separò dal bromuro di potassio che poteva contenere lavandolo con molta acqua calda.

Riscaldato si decompone con sviluppo gassoso e alle volte anche con esplosione, però non ha un punto di fusione fisso perchè a seconda della quantità di sostanza e della rapidità del riscaldamento si può avere la decomposizione nell'intervallo 170°-220°.

La soluzione acquosa del nitrosoderivato trattata con $AgNO_3$ dà un abbondante precipitato giallo insolubile anche a caldo in HNO_3 ed in NH_3.

Gr. 0,0703 di sostanza diedero cc. 37 di azoto a 15° e 749 mm.

Gr. 0,3936 di sostanza diedero gr. 0,3168 di CO_2 e gr. 0,0980 di H_2O.

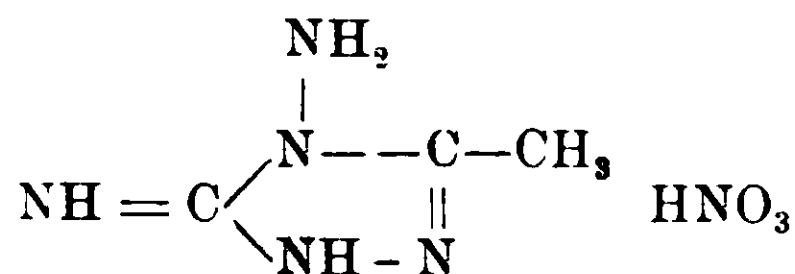
Calcolato: N % 61,94; C % 21,23; H % 2,65.

Trovato: N % 61,89; C % 21,96; H % 2,78.

Il prodotto da me ottenuto fu confrontato con quello che ottenni per azione del nitrito sull'amidotriazolo di Thiele e Manchot [1] e in base a specialissimi caratteri comuni si concluse per l' uguaglianza delle due sostanze: entrambe infatti non hanno punto di fusione fisso, ma riscaldate contemporaneamente si decompongono alla stessa temperatura. entrambe danno un precipitato giallo con $AgNO_3$ insolubile in HNO_3 ed in NH_3; tutte e due infine hanno lo stesso aspetto cristallino e la stessa solubilità.

[1] Thiele und Manchot Ann. der Ch. nnd Ph. 303 pag. 45 Anno 1898.

Nitrato di N-amidoimidometildiidrotriazolo.

$$NH=C\begin{matrix} \overset{NH_2}{\overset{|}{N}}-\!-C-CH_3 \\ \qquad\quad \| \\ NH-N \end{matrix} \quad HNO_3$$

Gr. 6 di nitrato di diamidoguanidina, cc. 7,5 di acqua, cc. 3,5 di acido acetico glaciale cristallizzabile e 2 goccie di acido nitrico concentrato furono scaldati per 6 ore a bagnomaria in palloncino a ricadere. Si ottiene così un liquido siropposo di color giallo citrino che per aggiunta di alcool e successive evaporazioni diede dei cristallini aghiformi bianchi fusibili a 180°-182°. Questa sostanza fu purificata sciogliendola e facendola ricristallizzare dall'alcool. Si ottennero così minutissimi cristalli bianchi assai solubili in acqua ed in alcool che fondono a 184°.

Gr. 0,1398 di sostanza dettero cc. 55,90 di azoto a 749 mm. e 10°,5.

Gr. 0,0533 di sostanza dettero cc. 21,2 di azoto a 760 mm. e 11°.

Gr. 0,2062 di sostanza dettero gr. 0,1525 di CO_2 e gr. 0,0810 di H_2O. E su 100 parti:

	Trovato	Calcolato
N	47,43	47,72
	47,73	—
C	20,12	20,45
H	4,36	4,54

N-Amidoimidometildiidrotriazolo $C_3H_7N_5$.

Quantità equimolecolari di nitrato della base e barite furono sciolte in acqua a freddo: quasi subito si depone del nitrato di bario che si separò per filtrazione e quindi il liquido si tirò a secco a b. m. Si ebbe così una sostanza cristallina con leggera colorazione aranciata, che estratta con alcool cristallizzò in lunghi aghi riuniti fra loro come le barbe di una penna, che fondono a 192°. Per avere la sostanza perfettamente pura occorre decolorarla con carbone animale dopo di che è ancora cristallizzata in aghi che fondono a 193°. In quanto al comportamento chimico questa sostanza ha gli stessi caratteri del 2-amido-3-amido-diidrotriazolo ed al pari di questo dà un precipitato giallo con $AgNO_3$.

Gr. 0,9976 di sostanza diedero cc. 52,4 di azoto a 13°,7 e 750 mm.

Gr. 0,2562 di sostanza diedero gr. 0,2990 di CO_2 e gr. 0,1368 di H_2O.

Calcolato %: N 61,94 ; C 31,85 ; H 6,19.

Trovato % : N 61,70 ; C 31,82 ; H 5,97.

Picrato di N-amidoimidometildiidrotriazolo

$C_3H_7N_5 . C_6H_2(NO_2)_3OH$

Si ottiene trattando la soluzione acquosa concentrata del nitrato della base con una soluzione satura di acido picrico. Il picrato si separa sotto forma di una sostanza pulverulenta gialla, abbondante che purificata dall'acqua bollente risulta formata da minutissimi cristalli. E' solubile a caldo in acqua ed in alcool, fonde con decomposizione a 189°.

Gr. 0,1288 di sostanza dettero cc. 36 di azoto a 759 mm. e 18°,5.

Calcolato %: N 32,74 ; trovato N 32,69.

Cloroplatinato di N-amidoimidometildiidrotriazolo

$(C_3H_7N_5HCl)_2PtCl_4$

Alla soluzione acquosa del nitrato della base si aggiunse della soluzione concentrata di cloruro di platino. Il cloroplatinato si separa sotto forma di cristallini prismatici giallo-aranciati che raccolti sul filtro vennero lavati con alcool. Fondono a 226°, sono facilmente solubili in acqua a caldo, discretamente a freddo, quasi insolubili in alcool a freddo.

Gr. 0,4453 di sostanza seccata a 100° diedero gr. 0,1362 di platino.

Calcolato per $(C_3N_5H_7 , HCl)_2PtCl_4$: Pt % 30,63 ; trovato: Pt % 30,50.

Genova — Laboratorio di chimica generale della R. Università.

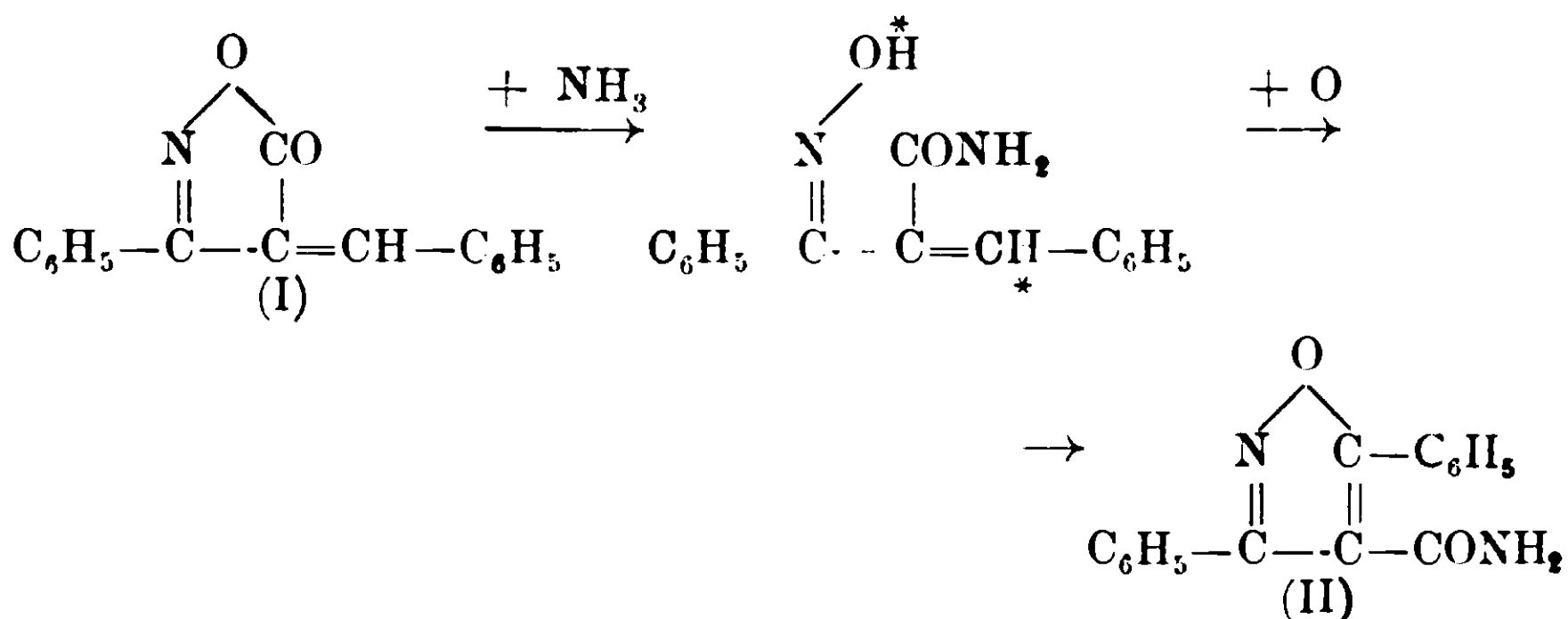
Ossidazioni spontanee in presenza di aldeidi. Derivati del benzal-metil-isossazolone.

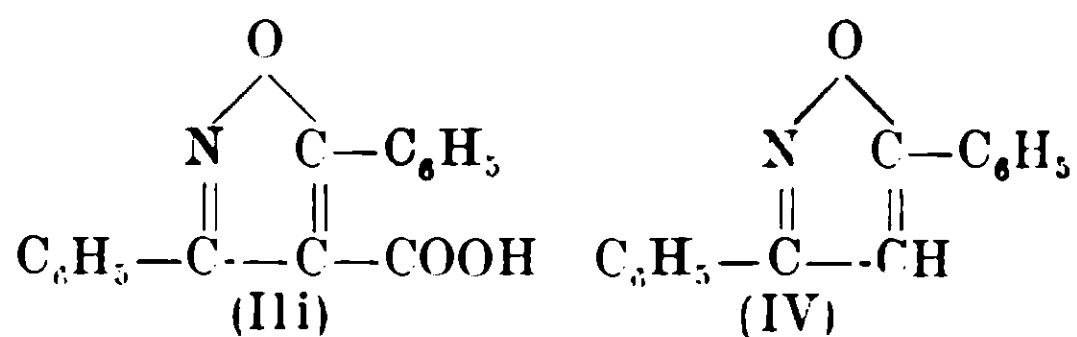
Nota di MARIO BETTI e di LUIGI ALESSANDRI

(Giunta il 10 Marzo 1915).

In una precedente pubblicazione [1] è stato dimostrato da uno di noi che il benzal-fenil-isossazolone (I) sciolto in alcool ammoniacale al quale sia stata aggiunta un po' di benzaldeide e col concorso dell'ossigeno dell'aria, dà origine all'amide dell'acido difenil-isossazolcarbonico (II). Questa sintesi fu interpretata secondo il processo seguente, al quale la benzaldeide partecipa favorendo l'azione dell'ossigeno atmosferico:

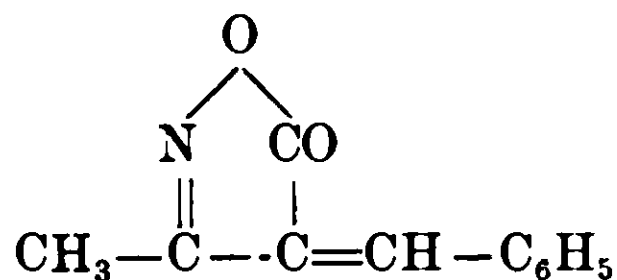
$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CO} \\ \| \qquad\quad | \\ C_6H_5-\mathrm{C}-\mathrm{C}{=}\mathrm{CH}-C_6H_5 \\ \mathrm{(I)} \end{array} \xrightarrow{+\,NH_3} \begin{array}{c} \overset{*}{\mathrm{O}\mathrm{H}} \\ \diagup \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{CONH_2} \\ \| \qquad\quad | \\ C_6H_5\ \ \mathrm{C}-\mathrm{C}{=}\underset{*}{\mathrm{CH}}-C_6H_5 \end{array} \xrightarrow{+\,O}$$

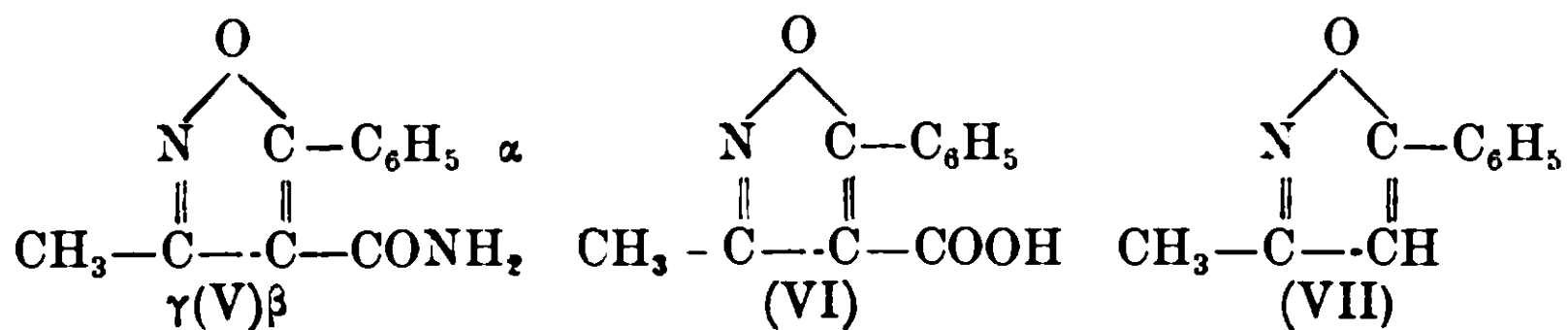
$$\rightarrow \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{C}-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5-\mathrm{C}-\mathrm{C}-\mathrm{CONH_2} \\ \mathrm{(II)} \end{array}$$

In appoggio a tale interpretazione l'amide fu trasformata nell'acido difenil-isossazolcarbonico libero (III) e questo, per eliminazione di CO_2, fornì il già noto difenil-isossazolo (IV):

$$\begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{C}-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5-\mathrm{C}-\mathrm{C}-\mathrm{COOH} \\ \mathrm{(III)} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \mathrm{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \mathrm{N} \qquad \mathrm{C}-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5-\mathrm{C}-\mathrm{CH} \\ \mathrm{(IV)} \end{array}$$

L'acido difenil-isossazolcarbonico (III) fu poi preparato anche per altra via e cioè per azione dell'idrossilamina sull'etere dibenzoil-acetico ed il composto così ottenuto risultò identico con quello derivante dall'ossidazione del benzal-fenil-isossazolone, confermando completamente le conclusioni enunciate.

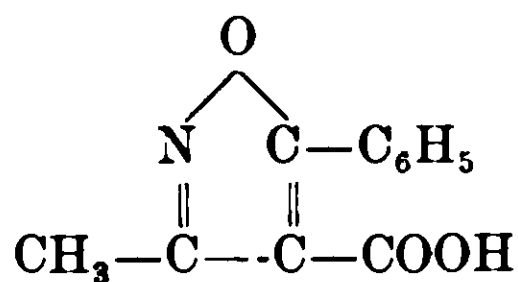
[1] Gazz. chim. ital., *45*, I, 362 (1915).

Gli esperimenti descritti in questa Nota fanno riconoscere che anche il benzal-metil-isossazolone:

$$\begin{array}{ccccc} & \mathrm{N} & \overset{\mathrm{O}}{\frown} & \mathrm{CO} & \\ & \| & & | & \\ \mathrm{CH_3}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}=\mathrm{CH}-\mathrm{C_6H_5} & \end{array}$$

in soluzione alcoolica ammoniacale contenente benzaldeide, subisce una ossidazione analoga a quella ora ricordata dando origine all'amide dell'acido α-fenil-γ-metil-isossazolcarbonico [1] (V) che si può poi trasformare nell'acido libero (VI) e nell'isossazolo (VII) ad essa corrispondenti :

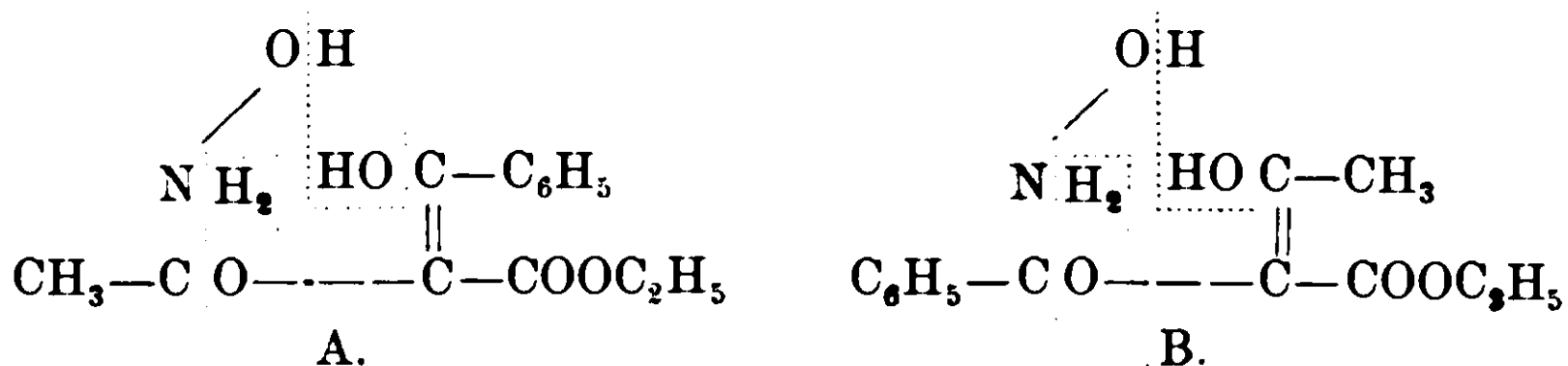
$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{cccc} & \mathrm{N} & \overset{\mathrm{O}}{\frown} & \mathrm{C}-\mathrm{C_6H_5}\ \alpha \\ & \| & & \| \\ \mathrm{CH_3}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}-\mathrm{CONH_2} \\ & \gamma & \mathrm{(V)} & \beta \end{array} & \begin{array}{cccc} & \mathrm{N} & \overset{\mathrm{O}}{\frown} & \mathrm{C}-\mathrm{C_6H_5} \\ & \| & & \| \\ \mathrm{CH_3}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}-\mathrm{COOH} \\ & & \mathrm{(VI)} & \end{array} & \begin{array}{cccc} & \mathrm{N} & \overset{\mathrm{O}}{\frown} & \mathrm{C}-\mathrm{C_6H_5} \\ & \| & & \| \\ \mathrm{CH_3}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{CH} \\ & & \mathrm{(VII)} & \end{array} \end{array}$$

Questo α-fenil-γ-metil-isossazolo (VII) è anch'esso già noto e fu ottenuto da Goldschmidt [2] per mezzo della cloro-benzal-acetonossima e poi da Ch. Moureu e M. Brachin [3] per azione dell'idrossilamina sull'acetil-fenil-acetilene. Le proprietà del composto da noi ottenuto corrispondono pienamente a quelle descritte da questi sperimentatori.

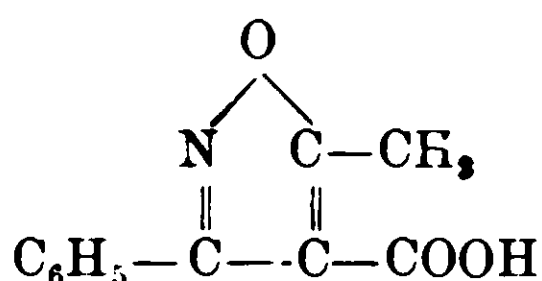
Anche in questo caso (come già pel composto difenilico) si volle poi preparare per altra via l'acido α-fenil-γ-metil-isossazolcarbonico :

$$\begin{array}{cccc} & \mathrm{N} & \overset{\mathrm{O}}{\frown} & \mathrm{C}-\mathrm{C_6H_5} \\ & \| & & \| \\ \mathrm{CH_3}- & \mathrm{C} & - & \mathrm{C}-\mathrm{COOH} \end{array}$$

e cioè per azione dell'idrossilamina sull'etere benzoil-acetil-acetico, ma con questa sintesi, invece di un composto identico con quello ottenuto dall'ossidazione del benzal-metil-isossazolone (p. f. 157°), si ebbe un composto isomerico (p. f. 189°).

Ora, potendo l'etere benzoil-acetil-acetico reagire coll'idrossilamina secondo i due schemi seguenti:

(1) Per la nomenclatura di questi composti cfr. Ber., *24*. 3904 (1891).
(2) Ber., *28*, 1532 (1895).
(3) Compt. Rend., *137*, 795 (1903).

```
          O H                                   O H
         /  :                                  /  :
     N H₂ :HO C—C₆H₅                      N H₂ :HO C—CH₃
          :.....||                             :.....||
CH₃—C O———————C—COOC₂H₅          C₆H₅—C O———————C—COOC₂H₅
        A.                                     B.
```

la spiegazione più ovvia della formazione dell'isomerico fusibile a 189° sarebbe che la reazione coll'idrossilamina avvenga appunto secondo lo schema B, che conduce ad un acido α-metil-γ-fenil-isossazolcarbonico:

```
              O
             / \
            N   C—CH₃
            ||  ||
   C₆H₅—C———C—COOH
```

isomerico con quello α-fenil-γ-metilsostituito fusibile a 157°.

Se non che, per eliminazione di CO_2 da questo acido fusibile a 189°. si ottiene un isossazolo per punto di fusione e per tutte le altre proprietà talmente corrispondente all'isossazolo proveniente dall'acido fusibile a 157°, che i due derivati sembrano identici ed oltre a ciò anche mescolati intimamente, il punto di fusione non cambia. Siccome l'uno di essi dovrebbe corrispondere all' α-fenil-γ-metil-isossazolo, l'altro invece all'isomerico α-metil-γ fenil-sostituito, e d'altra parte è assai poco probabile che per soprariscaldamento dei due acidi possa essere avvenuto uno scambio di posto fra metile e fenile, così la interpretazione ora accennata non rimane del tutto soddisfacente.

Ma non è essa la sola colla quale si possa interpetrare la isomeria dei due acidi fusibili a 157° ed a 189° e per mezzo di altre indagini, che saranno pubblicate fra breve, sarà portato un ulteriore contributo alla conoscenza di essi.

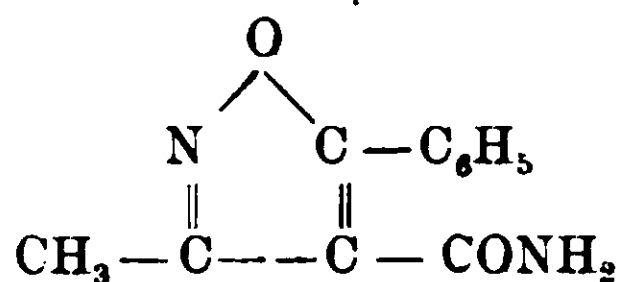
***

PARTE SPERIMENTALE.

(Con la collaborazione di *L. Alessandri*).

Ossidazione del benzal-metil-isossazolone.

Amide dell'acido α-fenil-γ-metil-isossazolcarbonico.

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & \diagup & & \diagdown & \\
 N & & & & C - C_6H_5 \\
 \| & & & & \| \\
 CH_3 - C & - & - & - & C - CONH_2
\end{array}
$$

Il benzal-metil-isossazolone [1] sciolto in poco alcool ammoniacale e addizionato di benzaldeide si scalda per mezz'ora a ricadere a bagnomaria. Il liquido freddo, reso di nuovo fortemente ammoniacale per aggiunta di nuova ammoniaca, si lascia in riposo. Dopo ventiquattro ore sono cristallizzate minute fogliette appena rosee fusibili con decomposizione verso i 250°, che si separano filtrando. Il liquido filtrato si concentra alquanto facendolo bollire e, dopo raffreddamento, si rende di nuovo ammoniacale. Col riposo si forma una nuova cristallizzazione di sostanza identica alla precedente e ripetendo diverse volte queste operazioni, si raccoglie infine una certa quantità di prodotto. Questo si forma più rapidamente se si favorisce il contatto del liquido coll'aria.

Il composto è quasi insolubile nell'acqua fredda, a caldo si scioglie un poco e la soluzione è neutra. Nell'alcool freddo è pure assai poco solubile mentre si scioglie sufficientemente all'ebullizione. E' appena solubile nel cloroformio, quasi affatto nel benzene. Dai solventi ricristallizza quasi subito in aghetti appiattiti, appena rosei, che a 256-257° fondono in un liquido bruno. Negli alcali caustici freddi si scioglie in piccola quantità senza subire alterazione: scaldando si ha sviluppo di ammoniaca ed il composto passa in soluzione.

Il prodotto puro cristallizzato dall'alcool bollente, seccato in stufa a 100° fu analizzato [2].

[1] Gazz. chim. ital., *27*, II, p. 207 (1897).

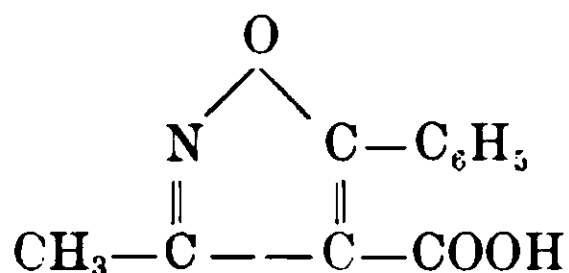
[2] Cristallizzando il prodotto greggio dall'alcool qualche volta rimane indisciolta una piccola quantità di ossalato ammouico.

Sostanza gr. 0,2146 ; CO_2 gr. 0,5124 ; H_2O gr. 0,0964.
» gr. 0,2185 ; CO_2 gr. 0,5236 ; H_2O gr. 0,1005.
» gr. 0,2138 ; Azoto secco a 12°,1 e 752 mm. cm³. 24,0.
Trovato %: C 65,12-65,35 ; H 4,99-5,11 ; N 13,30.
Calcolato per $C_{11}H_{10}O_2N_2$: C 65,35 H 4,95 N 13,86.

Peso molecolare. Fu determinato per ebullioscopia in alcool (costante = 11,5) :

Sostanza gr. 0,4434 ; Solvente gr. 24,76 ; Δ = 0°,10.
P. M. Trovato : 206 ; Calcolato per $C_{11}H_{10}O_2N_2$: 202.

Acido α-fenil-γ-metil-isossazolcarbonico.

```
          O
         / \
        N   C—C6H5
        ||  ||
  CH3—C ——C—COOH
```

4 gr. di amide si fanno bollire con una soluzione diluita di soda caustica fino a che si sviluppa ammoniaca. Il liquido un po' giallo, filtrato, lasciato raffreddare ed acidificato con acido cloridrico diluito dà un precipitato di fiocchetti cristallini rosei o di color giallo-paglierino.

Il composto è pochissimo solubile nell'acqua fredda: all'ebollizione si scioglie in discreta quantità e cristallizza per raffreddamento in prismetti romboedrici quasi incolori, molto rifrangenti. Nell'alcool è assai solubile anche a freddo, si scioglie pure nella benzina e nell'acido acetico glaciale. Le soluzioni acquose, hanno reazione fortemente acida e decompongono il carbonato sodico con sviluppo di anidride carbonica.

Il prodotto greggio si purifica dall'acqua; essiccato a 100° fonde poi a 157° in un liquido incoloro e si decompone con imbrunimento verso i 220°.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1997: CO_2 gr. 0,4772; H_2O gr. 0,0828.
» gr. 0,2147; Azoto secco a 22°,5 e 757 mm. cm³. 13,1.
Trovato % C 65,17 H 4,60 N 7,02.
Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$ C 65,02 H 4,43 N 6,89.

Sale di calcio. — L'acido si fa bollire con del latte di calce, si filtra a caldo e col raffreddamento cristallizzano dei prismi brillanti,

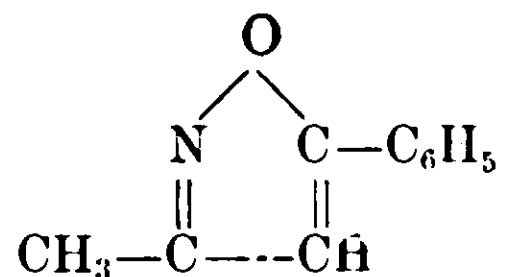
incolori, che dopo nuova cristallizzazione dall'acqua bollente, si analizzano:

Sostanza gr. 0,4335; $CaSO_4$ gr. 0,1198.

Trovato % Ca 8,14.

Calcolato per $(C_{11}H_8O_3N)_2Ca + 3H_2O$ Ca 8,03.

α-fenil-γ-metil-isossazolo.

```
          O
         / \
        N   C—C6H5
        ‖   ‖
  CH3—C----CH
```

3 gr. di acido scaldati con precauzione a fiamma diretta in un palloncino da distillazione si decompongono quasi repentinamente con formazione di molta materia carboniosa e di un olio vischioso bruno che distilla e che solidifica col raffreddamento. Si riprende tutto con acqua e si macina finamente, si alcalinizza con soda caustica e si distilla in corrente di vapore. Questa trascina una piccola quantità di olio incoloro che quasi subito cristallizza in foglie madreperlacee di odore aromatico. Il composto cristallizzato da ligroina fonde a 67°-68 e bolle a 265-270°. Il rendimento è piccolo.

Miglior resultato si ebbe facendo bollire per due ore a ricadere l'acido isossazolcarbonico con acido cloridrico concentrato, nel quale lentamente si scioglie. Il liquido freddo. filtrato da poca resina galleggiante, fu reso alcalino con soda caustica e subito cristallizzarono delle piccole pagliette incolore, brillanti, fusibili verso 65°. Per mezzo della corrente di vapore si estrae dal liquido alcalino la maggior parte dell'ossazolo formatosi, che purificato dalla ligroina fonde a 67-68°.

Analisi:

Sostanza gr. 0,1161; CO_2 gr. 0,3202; H_2O gr. 0,0623.

Trovato % C 75,22 H 5,96.

Calcolato per $C_{10}H_9ON$ C 75,47 H 5,66.

La proprietà di questo ossazolo corrispondono a quelle descritte dagli Autori che precedentemente lo ottennero per altra via (cfr. Goldschmidt loco cit. e Moureu e Brachin loco cit.).

*
* *

Sintesi dell'acido fenil-metil-isossazolcarbonico per mezzo dell'etere benzoil-acetil-acetico.

Etere dell'acido fenil-metil-isossazolcarbonico.

L'etere benzoil-acetil-acetico (preparato benzoilando l'etere acetacetico secondo le indicazioni di Claisen ([1])) sciolto nell'acido acetico glaciale si tratta colla quantità molecolare corrispondente di cloridrato d'idrossilamina e di acetato sodico sciolti nella minima quantità di acqua. Si agita fortemente e si scalda per un quarto d'ora a bagno maria. Dopo raffreddamento, il liquido contenente in sospensione del cloruro di sodio si versa in molta acqua ghiaccia. Si forma un abbondante precipitato di fiocchi appena gialli che si purificano poi per cristallizzazione dall'alcool tiepido. Si ottengono così dei grossi cristalli prismatici, incolori, fusibili a 52-53°, che polverizzati e mantenuti per qualche giorno nel vuoto su acido solforico, si analizzano:

Sostanza gr. 0,2118; CO_2 gr. 0,5219; H_2O gr. 0,1104.

Trovato %	C 67,20	H 5,79.
Calcolato per $C_{13}H_{13}O_3N$	C 67,53	H 5,63.

Acido fenil-metil-isossazolcarbonico.

Gr. 5 di etere greggio si fanno bollire per mezz'ora a ricadere con una soluzione non troppo diluita di soda caustica, nella quale si sciolgono lentamente. La soluzione, di color giallo citrino, limpida, fredda, acidificata con acido cloridrico diluito, dà un precipitato di fiocchi cristallini quasi bianchi. Il prodotto è assai poco solubile nell'acqua anche all'ebollizione, nondimeno la soluzione ha reazione fortemente acida; si purifica dall'alcool bollente dal quale cristallizza in prismi incolori, massicci, molto rifrangenti, fusibili a 189° (dalle acque madri alcooliche, col riposo, si depongono talora dei grossi cristalli lunghi anche un centimetro). Dopo essiccazione in stufa a 100° si ebbero all'analisi i valori seguenti:

Sostanza gr. 0,2011; CO_2 gr. 0,4816; H_2O gr. 0,0816.

Trovato %	C 65,22	H 4,50.
Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$	C 65,02	H 4,43.

(1) Lieb. Ann. d. Chem. *291*, p. 68 (1896).

Fenil-metil-isossazolo.

L'acido isossazolcarbonico fusibile a 189° si sottopone a decomposizione pirogenica in palloncino da distillazione. Risulta una massa bruna semivischiosa che ripresa e macinata con soda caustica diluita ed estratta colla corrente del vapore fornisce delle fogliette madreperlacee dotate di odore aromatico. Purificate dalla ligroina fondono a 67-68°. Esse mostrano la più grande rassomiglianza coll'αfenil-γmetil-isossazolo descritto nella I parte di questa Nota (p. f. 67-68°) ed ottenuto per eliminazione di CO_2 dall'acido fusibile a 157° che si forma per ossidazione del benzal-metil-isossazolone. Il miscuglio intimo dei due composti finamente polverizzati fonde anche esso a 67-68°.

Il piccolo rendimento di questa operazione non forni quantità di sostanza pura sufficiente per l'analisi.

Queste ricerche verranno continuate.

I tellururi d'argento e d'oro

Nota di GIOVANNI PELLINI [1].

(Giunta il 23 marzo 1915)

Lo scopo delle presenti ricerche è già stato indicato per sommi capi nelle due precedenti note pubblicate da Pellini e Quercigh sui sistemi binari Te–Au e Te-Ag [2]. Si espongono ora i risultati ottenuti nelle ricerche di analisi termica eseguite sul sistema ternario Ag–Au-Te e più precisamente sul sistema parziale Ag_2Te–$AuTe_2$–Te come quello che poteva presentare un maggiore interesse riguardo ai numerosi tellururi doppi di argento e d'oro esistenti in natura, la esatta conoscenza dei quali richiede ancora ulteriori studi.

Oltre i minerali Hessite Ag_2Te, Silvanite $(Ag,Au)Te_2$, si conoscono anche i minerali Calaverite e Krennerite di composizione

[1] Lavoro eseguito in parte nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari con la collaborazione del Dott. L. Brignardello, e continuato nell'Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.

[2] G. Pollini ed E. Quercigh. I tellururi d'argento. Rend. Acc. Lincei XIX, [5] 2 sem. 415 (1910); G. Pellini ed E. Quercigh. I tellururi d'oro. Rend. Acc. Lincei XIX [5] 2 sem. 445 (1910).

variabile del tipo $AuTe_2$ in cui una piccola parte dell'oro è sostituita dall'argento: mentre che quando l'argento è in maggiore quantità si ha un nuovo minerale studiato dallo Zambonini, la Muthmannite (Ag,Au)Te [1] che appartiene al tipo di combinazione $\overset{I}{R}Te$ rinvenuto da me e da Quercigh nell'analisi termica del sistema Ag-Te.

Inoltre è importante rilevare che M. W. Bradley [2] ha rinvenuto recentemente un minerale che chiamò Empressite; è un tellururo d'argento che all'analisi diede i seguenti risultati:

Ag	45,17	%
Te	54,75	»
Fe	0,22	»
Residuo insolubile	0,39	»
Somma	100,53	

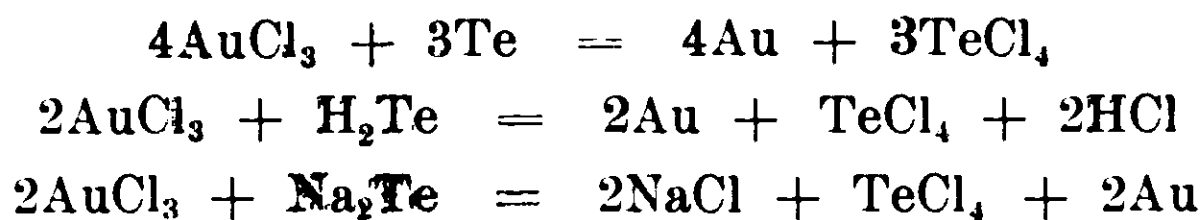
Il Bradley ha notato che la composizione di questo nuovo minerale risulta quasi identica a quanto è richiesto dal composto AgTe trovato da me e da Quercigh.

Si conoscono altri due minerali di argento ed oro, che sono la Goldschmidtite e la Petzite: al primo venne attribuita la composizione della Silvanite, mentre che dalle analisi di G. Gastaldi risultò una formola molto diversa $(Au,Ag)_2Te_5$ [3]: al secondo minerale non viene assegnata nessuna formola precisa, ma lo si considera come derivante dall'Hessite Ag_2Te in cui l'argento è stato sostituito in parte con dell'oro; le varietà analizzate contengono quantità variabili di oro. La formola assegnatagli sarebbe nAg_2Te,Au_2Te. Infine il minerale Speculite rassomiglia alla Silvanite nel colore e nella sfaldatura ma ne differisce nella composizione.

La quantità di questi minerali rende dunque interessante lo studio del sistema Ag-Au-Te, tanto più che i tentativi fatti dal Lehner [4] e dal Tibbals [5] di riproduzione dei tellururi d'oro per via umida,

(1) F. Zambonini, Uber den Muthmannit. Zeit. Kryst. *49*, 246 (1911).
(2) M. W. Bradley. A new Silver-Tellurium Mineral. Journal of Science, 38, 163 (1914).
(3) G. Gastaldi, Rend. Acc. Scienze fis. e mat. Napoli [3] XVII, 22 (1911).
(4) V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. XXIV, 335 (1902); Chemical News CI, 113 (1910).
(5) Tibbals, Bulletin University of Wisconsin N. 274 (1909).

hanno condotto a risultati negativi. Infatti le soluzioni dei sali d'oro a differenza di quelle dei sali d'argento reagiscono con il tellurio con deposito, non di tellururo, ma di oro metallico.

$$4AuCl_3 + 3Te = 4Au + 3TeCl_4$$
$$2AuCl_3 + H_2Te = 2Au + TeCl_4 + 2HCl$$
$$2AuCl_3 + Na_2Te = 2NaCl + TeCl_4 + 2Au$$

Cosi, facendo agire il tellururo di sodio in eccesso con la soluzione del solfoaurato sodico si ottengono dei precipitati contenenti dal 23,5 al 54,3 % di oro, quindi non aventi una composizione fissa. Anche con il tellururo di calcio si giunge agli stessi risultati negativi. Il Lehner, nei suoi studi sui tellururi, discutendo sulla loro formazione in natura, conclude che la deposizione più comune dei tellururi doppi di argento ed oro dipenda dalla reazione dei cloruri d'oro e d'argento tenute in soluzione nei cloruri alcalini con le soluzioni dei solfuri alcalini contenenti tellurio. Inoltre il Lehner ritiene, in base ai dati sperimentali, che i minerali d'oro (tellururi), tanto naturali che artificiali partecipino più della natura delle leghe che dei composti chimici, sebbene come ritiene anche il Guertler (1) tale concetto di lega non risulti molto chiaro.

Le ricerche furono eseguite con il solito metodo impiegando gr. 20 per ogni miscela e talvolta anche più, protetta dalla ossidazione con una corrente di azoto. Le temperature vennero misurate con una pila platino-platino rodio, in congiunzione con un galvanometro.

I tre sistemi binari Ag-Te; Au-Te; Ag_2Te-$AuTe_2$.

I risultati dei due primi sistemi vennero già pubblicati. I sistemi parziali che interessano per le attuali ricerche sono Ag_2Te-Te e $AuTe_2$-Te. Il tellururo d'argento Ag_2Te fonde senza decomposizione a 961°. Crescendo il contenuto delle leghe in tellurio, per reazione della massa fusa con Ag_2Te primieramente depositatosi, si forma il composto AgTe. La massa fusa dalla quale si origina il composto AgTe ha la concentrazione di 47 atomi % di argento; la temperatura di formazione corrispondente giace a 444°. Questo composto a

(1) Guertler, Metallographie, pag. 927.

412° subisce una trasformazione ($\beta AgTe \rightarrow \alpha AgTe$) e la concentrazione delia massa fusa a tale trasformazione è di 44 atomi °/₀ di argento. Tra il composto $\alpha AgTe$ e il tellurio si ha un eutectico alla temperatura di 351° e concentrazione di 33,3 atomi °/₀ di argento. Il tellurio puro fonde a 451°.

Nel sistema parziale $AuTe_2$-Te si ha un solo punto eutectico a 416° e 12 atomi °/₀ di oro. Il tellururo fonde senza decomposizione a 464°.

Invece il sistema Ag_2Te-$AuTe_2$ non è stato finora studiato. Il risultato di tale studio è riportato nella tabella n. 1, con i dati della quale si è costruito il diagramma della figura I.

TABELLA 1.

Numero delle esperienze	Concentrazione in atomi			Principio della cristallizzazione	Equilibri invarianti		
					I	II	
	Te °/₀	Ag °/₀	Au °/₀		temperatura	temperatura	durata degli arresti
1	66.67	—	33,33	464°	—	—	—
2	66,3	1	32,7	463	—	—	—
3	65,0	3,3	31,7	458	—	379°	14″
4	64,3	5	30,7	452	—	375	22
5	61,7	10	28,3	439	—	373	41
6	56,7	20	23,3	414	—	373	74
7	51,7	30	18,3	385	—	373	147
8	50,0	33,3	16,7	376	—	373	180
9	49,3	35,0	15,7	—	—	374	210
10	48,0	37,3	14,7	390	—	371	172
11	46,7	40,0	13,3	396	—	364	153
12	45,0	43,3	11,7	432	—	363	140
13	43,7	46,3	10,0	482	—	363	95
14	42,0	49.3	8,7	532	474	361	95
15	41,7	50	8,3	542	483	353	90
16	39,3	55	5,7	666	490	344	66
17	37,3	58,7	4,0	746	494	371	30
18	36,7	60,0	3,3	774	495	367	23
19	35,3	62,7	2.0	867	492	372	18
20	34,3	65,0	0,7	934	464	370	9
21	33,7	66,0	0,3	960	—	—	—
22	33,33	66,67	—	961	—	—	—

A partire dal tellururo d'oro (A) che fonde a 464° la curva di cristallizzazione primaria si abbassa fino alla temperatura di

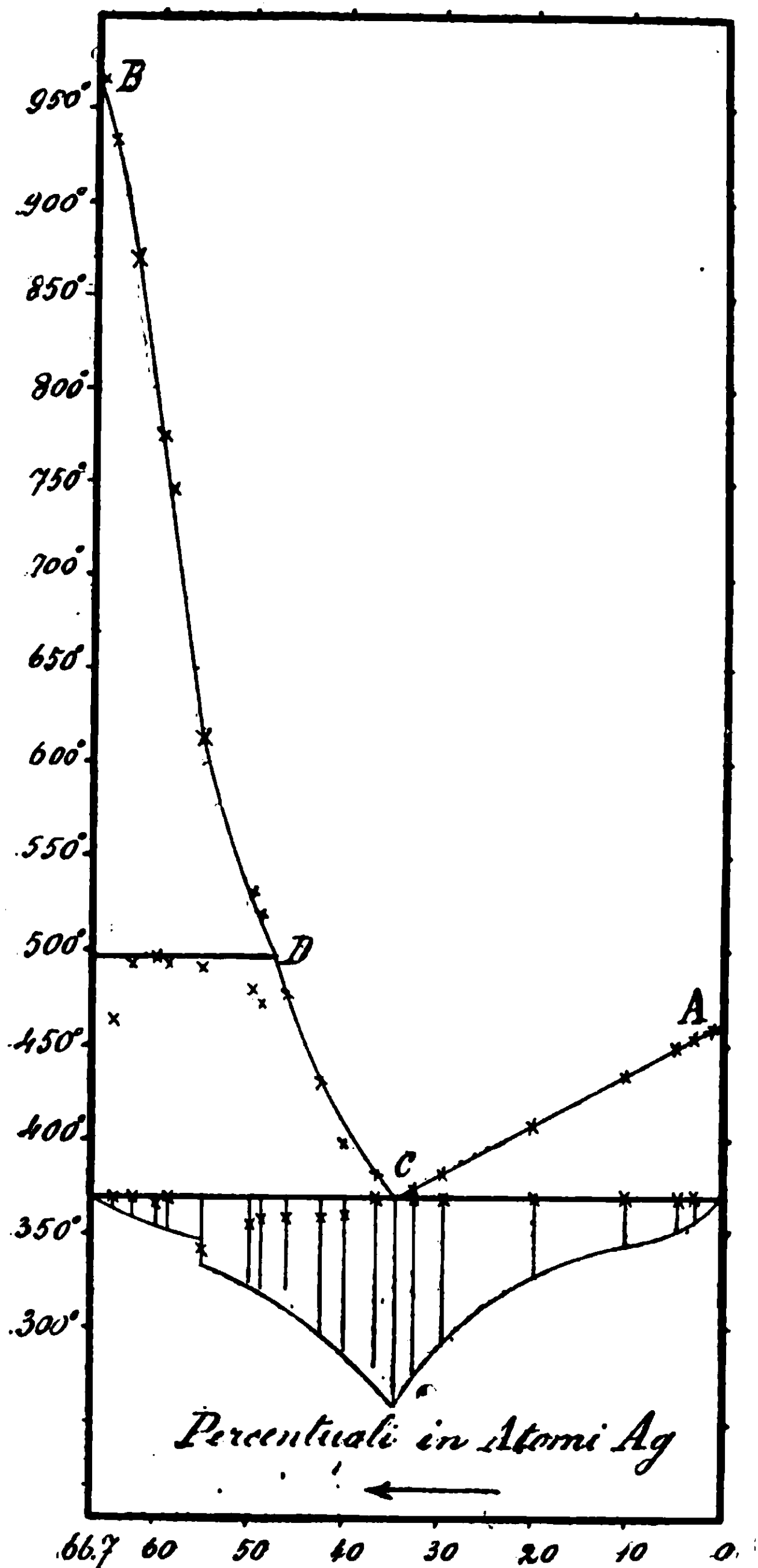



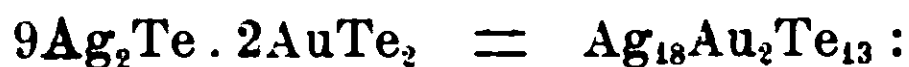
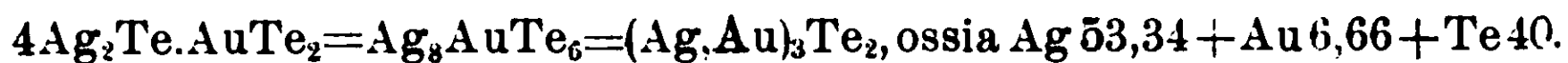
Fig. 1.

373° (C) dove esiste un punto eutectico con la concentrazione di 35 atomi di argento per 100 della miscela ternaria. Da questo

punto la curva si inalza rapidamente fino al punto di fusione del composto Ag_2Te(B). Però tutte le leghe le quali hanno un contenuto in argento superiore a 46,5 atomi, presentano alla temperatura di 495° un arresto corrispondente ad un equilibrio invariante, dove il composto Ag_2Te primieramente cristallizzato, reagisce con la massa fusa della concentrazione di 46,5 atomi °/₀ di argento (D) per dar luogo ad un nuovo composto. Non è facile stabilire la composizione di questo composto decomponibile alla fusione, per due ragioni. La prima perchè alla temperatura di formazione non si osservano degli arresti netti ma soltanto un fenomeno di soprafusione, per cui manca il criterio del massimo arresto per dedurre la concentrazione del composto: la seconda perchè tra la massa fusa ed il composto Ag_2Te si ha una reazione incompleta, il che si deduce dal prolungarsi degli arresti eutectici a 373° fino quasi alla concentrazione del composto Ag_2Te. Si tentò anche di provocare un decorso completo della reazione seguendo il consiglio di Tammann [1] di polverizzare le leghe raffredate, mescolarle intimamente e poi riscaldarle per un certo tempo a temperatura prossima a quella di reazione, per verificare se nel raffreddamento le durate di cristallizzazione eutectica avessero un termine alla composizione dei composto. Però questo tentativo ebbe risultato negativo.

Per stabilire la formola del composto non rimane altro che osservare le durate degli arresti eutectici: per concentrazioni superiori a circa 55 atomi °/₀ di argento gli arresti hanno una durata piccola, non corrispondente a quella che dovrebbe aspettarsi se il composto non esistesse.

Ora per una concentrazione esatta di 55 atomi si richiedono 5,7 atomi di oro e 39.3 atomi di tellurio per formare 100 atomi di miscela. Il composto che ne risulta corrisponde a

$$9Ag_2Te \cdot 2AuTe_2 = Ag_{18}Au_2Te_{13}:$$

in questa formola il rapporto $\frac{Ag+Au}{Te}$ è $=\frac{20}{13}$ che è molto prossimo a $\frac{21}{14}$ per il quale si ha una formola molto più semplice cioè $4Ag_2Te.AuTe_2=Ag_8AuTe_6=(Ag,Au)_3Te_2$, ossia Ag 53,34 + Au 6,66 + Te 40.

Se si tien calcolo che la differenza delle composizioni dei due

[1] G. Tammann, Zeit. anorg. Chemie, *45*, 30 (1905).

composti è piccola e può rientrare nei limiti degli errori di osservazione; considerato inoltre che i criteri per dedurre dall'analisi termica la concentrazione del composto sono limitati alle durate di cristallizzazione eutectica, è verosimile ammettere che la formola del composto sia effettivamete $(Ag,Au)_3Te_2$.

A rendere plausibile l'ammissione di questa formola citerò un seleniuro di rame naturale, il minerale Umangite al quale il Klockmann [1] assegnò la formola Cu_3Se_2; è che per fusione il tellurio si combina con il sodio per formare il composto Na_3Te_2[2],

Di più un attento esame delle numerose analisi di Petziti [3] eseguite finora, dimostra che la composizione di questa specie minerale è molto incerta non solo nei rapporti tra l'argento e l'oro, ma anche tra l'argento e l'oro da una parte ed il tellurio dall'altra.

Inoltre vennero trovati dei tellururi d'argento ed oro naturali ai quali vennero assegnate le formole $(Ag,Au)_5Te_3$ e $(Ag,Au)_4Te_3$; questi minerali però si ritennero in seguito delle miscele di Petzite o Hessite Ag_2Te con la Calaverite $AuTe_2$. È quindi verosimile che un ulteriore studio di minerali del gruppo dalle Petziti possa essere messo in relazione con il composto ternario $(Ag,Au)_3Te_2$ da me trovato nel sistema $Ag_2Te—AuTe_2$.

La reazione che si compie a 495° si può dunque esprimere nel seguente modo:

$$(Ag, Au)_3Te_2 \rightleftarrows Ag_2Te + \text{massa fusa D.}$$

Il sistema ternario $Ag_2Te — AuTe_2 — Te$.

Vennero eseguite di questo sistema complicato una grande quantità di determinazioni, poichè l'esatta conoscenza dei fenomeni che avvengono durante la cristallizzazione, presenta forti difficoltà. Sopratutto le leghe con forte contenuto di Ag_2Te forniscono nelle singole curve di congelamento delle indicazione non sempre chiare. Nelle

(1) F. Klockmann, Z. Kryst. *19*, 269 (1891).

(2) G. Pollini ed E. Quercigh, Rend. Acc. Lincei. XIX [5] 2 sem., 350 (1910).

(3) Handbuch der Mineralogie von C. Hintze. I Band. 454 (1899); Zeitschrift für Krystallographie, XXXI, 289 (1899); XXXVII, 94 (1902); XXXVIII, 303 (1903); XLI, 413, 656 (1906); XLIII, 109 (1907).

tabelle che seguono sono esposti i risultati sperimentali con i quali sono stati costruiti i diagrammi rappresentati nelle figure 2 e 3.

Sezione a 5 atomi °/₀ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti	
				I	II
23	0	435°	—	—	—
24	2	432	363°	—	340
25	6	421	393	—	332
26	10	407	405	—	335
27	15	425	402	—	336
28	22	443	389	—	336
29	25	449	375	—	337
30	27	450	361	—	337
31	28,3	452	343	—	335
32	30	452	356	344°	?
33	30,7	453	—	—	—

Sezione a 15 atomi °/₀ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	I	II
34	0	408°	—	—	—
35	1	404	350°	—	340°
36	5	390	349	—	337
37	6	383	369	—	340
38	12	395	369	—	337
39	15	408	364	—	338
40	17	412	353	—	338
41	21,5	421	340	—	335
42	25	423	366	?	?
43	25,7	427	—	—	—

Sezione a 25 atomi °/₀ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	I	II
44	0	378°	—	—	—
45	2	368	348°	—	340°
46	5	356	342	—	337
47	10	369	339	—	339
48	13,5	387	—	—	338
49	15	388	—	342°	337
50	17	393	359	340	340
51	19	397	365	340	340
52	20,7	401	—	—	—

Sezione a 32 atomi °/₀ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti	
				I	II
53	0	355°	—	—	—
54	1	350 interpolato	—	—	—
55	8	347	—	—	336°
56	11	364	—	338°	338
57	15	376	361°	340	340
58	17,3	380	—	—	—
		Sezione a 35 atomi °/₀ di argento			
59	0	357°	—	—	—
60	2	347	?	—	338°
61	5	—	—	—	337
62	7	342	—	339°	330
63	10	355	348°	338	333
64	12	362	358	339	335
65	15	371	?	347	337
66	15,7	373	—	—	—
		Sezione a 37 atomi °/₀ di argento			
67	0	365°	—	—	—
68	3	349	?	—	340°
69	5	—	—	340°	334
70	8	349	349°	337	337
71	10	352	?	340	340
72	12	360	?	340	340
73	13	369	?	340	340
74	14,7	382	—	—	—
		Sezione a 40 atomi °/₀ di argento			
75	0	380°	—	—	—
76	2	378	346°	—	338°
77	5	350	350	338°	338
78	7	378	341	339	339
79	10	382	357	342	335
80	12	389	364	347	?
81	18,3	405	—	—	—

Sezione a 43 atomi %$_0$ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti	
				I	II
82	0	402°	—	—	—
83	2	402	345°	—	335°
84	4,5	394	394	340°	335
85	6	403	350	342	337
86	8	407	351	340	340
87	10	422	363	342	338
88	11,7	436	—	—	—

Sezione a 45 atomi %$_0$ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti		
				I	II	III
89	0	422°	—	—	—	—
90	2	414	?	—	343°	330°
91	5	415	?	?	342	336
92	10	445	361	—	340	340
93	10,7	466	—	—	—	—

Sezione a 50 atomi %$_0$ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti			
				I	II	III	IV
94	0	470°	—	—	—	—	—
95	1	471	436°	399°	?	344°	335°
96	2	475	?	?	389°	341	338
97	3	475	—	—	374	339	339
98	5	488	477	?	—	347	338
99	7	510	480	—	292	339	339
100	8,3	542	—	—	—	—	—

Sezione a 55 atomi °/₀ di argento

Numero delle esperienze	Percentuale in atomi Au	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione secondaria	Equilibri invarianti			
				I	II	III	IV
101	0	566°	—	—	—	—	—
102	1	568	436°	400°	?	345°	335°
103	3	580	—	—	—	—	—
104	5	interpolato 628	—	—	—	—	—
105	5,7	interpolato 660	—	—	—	—	—
Sezione a 60 atomi °/₀ di argento							
106	0	672°	—	—	—	—	—
107	2	743	491°	?	380°	333°	333°
108	3,3	786	—	—	—	—	—
Sezione a 40 atomi °/₀ di tellurio							
109	2	665°	482°	—	385°	338°	338°
110	4	635	496	—	358	349	330
Sezione a 42 atomi °/₀ di tellurio							
111	2	594°	482°	—	386°	341°	330°
112	4	574	494	—	358	338	332
Sezione a 1 atomi °/₀ di oro							
95	49 Te	471°	436°	399°	?	344°	335°
113	47 »	505	446	?	390°	340	340
102	44 »	568	436	400	?	345	335

1. Come si deduce dalla figura 3 i composti AgTe e $(Ag,Au)_3Te_2$ fondono con decomposizione tanto nel sistema binario quanto nel si-

stema ternario, poichè sulla trasversale AgTe—$AuTe_2$ non cristallizza primieramente il composto AgTe, e cosi sulla trasversale

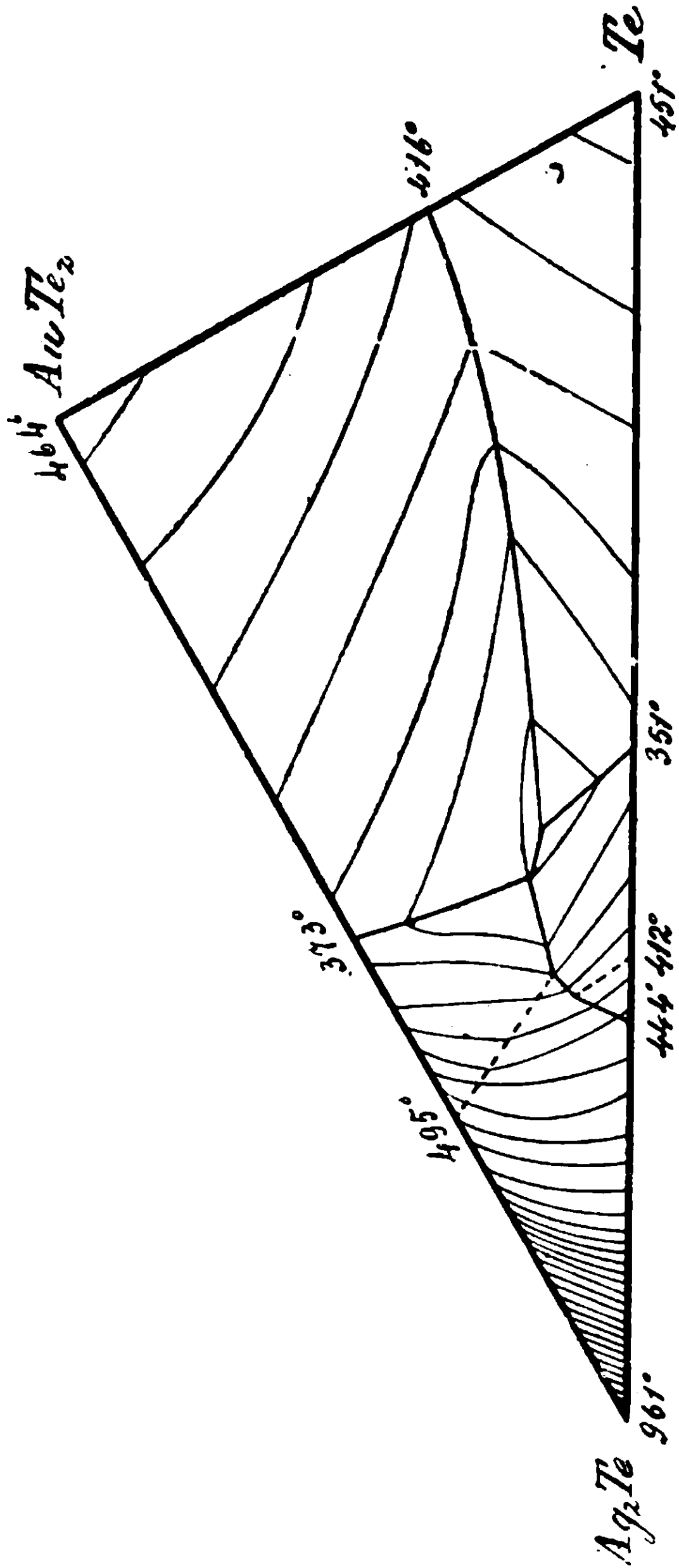



Fig. 2.

$(Ag,Au)_3Te_2$–Te non cristallizza primieramente il composto $(Ag,Au)_3Te_2$. La superficie di cristallizzazione primaria di Ag_2Te va oltre queste trasversali.

2. Il sistema ternario considerato presenta quattro punti di equilibrio invariante, a, b, c, ε.

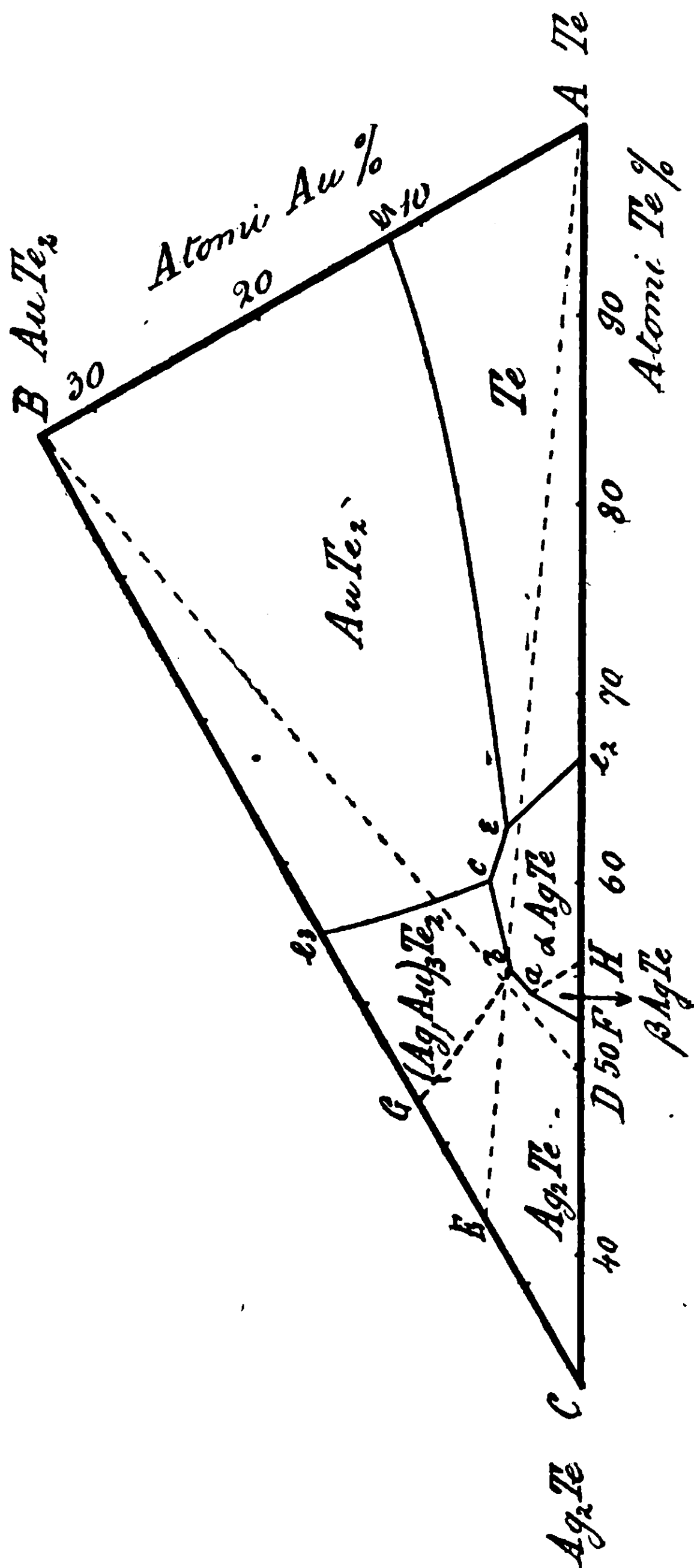
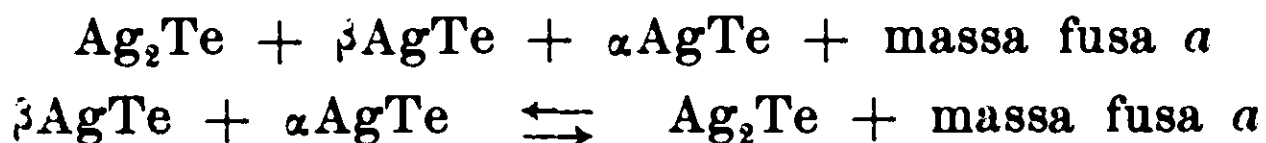



Fig. 3.

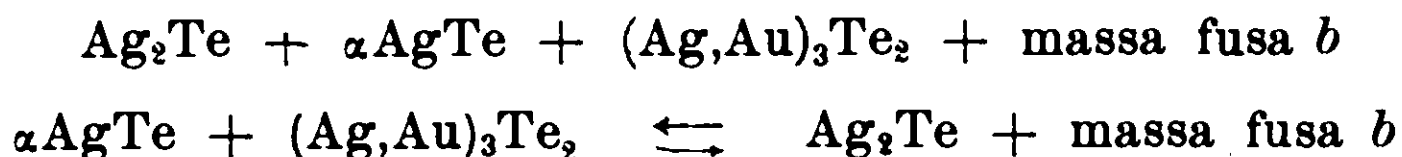
Il punto *a* alla temperatura di circa 412° e concentrazione atomica 52Te+44,7Ag+3,3Au è un punto di equilibrio invariante rap-

presentato da tre fasi solide ed una liquida, dove per reazione tra il composto Ag_2Te e la massa fusa di concentrazione *a* si forma il composto AgTe nelle due modificazioni β e α in equilibrio tra loro.

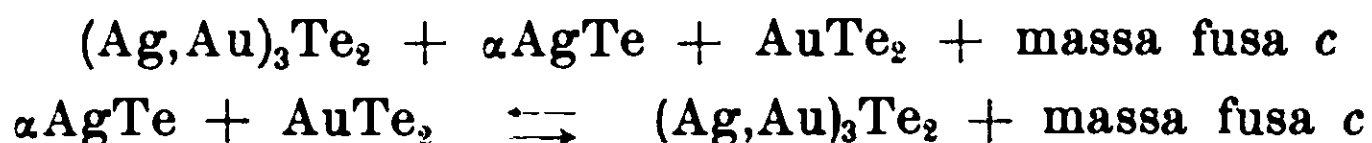
$$Ag_2Te + \beta AgTe + \alpha AgTe + \text{massa fusa } a$$

$$\beta AgTe + \alpha AgTe \leftrightarrows Ag_2Te + \text{massa fusa } a$$

Il punto invariante *b* alla temperatura di circa 385° e concentrazione atomica 53 Te+42,7 Ag+4,3 Au è rappresentato da tre fasi solide ed una liquida. Il composto Ag_2Te reagisce con la massa fusa di concentrazione *b* per dare origine ai composti $\alpha AgTe$ e $(Ag,Au)_3Te_2$.

$$Ag_2Te + \alpha AgTe + (Ag,Au)_3Te_2 + \text{massa fusa } b$$

$$\alpha AgTe + (Ag,Au)_3Te_2 \leftrightarrows Ag_2Te + \text{massa fusa } b$$

Il punto invariante *c* alla temperatura di circa 340° e concentrazione atomica 57 Te+37 Ag+6 Au è rappresentato da tre fasi solide ed una liquida. Il composto $(Ag,Au)_3Te_2$ reagisce con la massa fusa di concentrazione *c* per dare origine ai composti $\alpha AgTe$ e $AuTe_2$.

$$(Ag,Au)_3Te_2 + \alpha AgTe + AuTe_2 + \text{massa fusa } c$$

$$\alpha AgTe + AuTe_2 \leftrightarrows (Ag,Au)_3Te_2 + \text{massa fusa } c$$

Il punto invariante ε alla temperatura di 335° e concentrazione atomica 60 Te+35 Ag+5 Au è un punto eutectico ternario rappresentato da tre fasi solide ed una liquida.

$$\alpha AgTe + AuTe_2 + Te + \text{massa fusa } \varepsilon$$

Al di sotto di questa temperatura ε tutte le leghe sono completamente solide.

3. I fenomeni di cristallizzazione nel sistema ternario danno luogo a nove curve di equilibrio monovariante. Lungo la curva *Gb* che si abbassa da 495° a 385° il composto $(Ag,Au)_3Te_2$ si forma per reazione della massa fusa con il composto Ag_2Te: lungo le curve *Fa* ed *ab* il composto AgTe si forma per reazione della massa fusa con Ag_2Te. nel tratto *Fa* la modificazione $\beta AgTe$, lungo il tratto *ab* la modificazione $\alpha AgTe$. Le curve si abbassano da 444° a 412° a 385°; lungo la curva *bc* cristallizzano insieme i composti $(Ag,Au)_3Te_2$ e $\alpha AgTe$ mentre la temperatura si abbassa da 385° a 340°; lungo la curva $c\varepsilon$ cristallizzano contemporaneamente i composti $\alpha AgTe$ e $AuTe_2$ mentre la temperatura si abbassa da 340° a 335°; lungo la curva e_3c cristallizzano $(Ag,Au)_3Te_2$ e $AuTe_2$ mentre la temperatura discende, da 373° a 340°; lungo la curva $e_1\varepsilon$ cristallizzano $AuTe_2$ e Te mentre la temperatura si abbassa da 416° a 335°; lungo la curva $e_2\varepsilon$ cristal-

lizza αAgTe e Te mentre la temperatura si abbassa da 351° a 335°. Finalmente lungo la curva *Ha* abbiamo la trasformazione di βAgTe in αAgTe.

4. Le nove curve di equilibrio monovariante lungo le quali sono in equilibrio due fasi solide con una liquida, dividono l'intiero triangolo delle concentrazioni in sei zone. Nella zona CEGbaFD cristallizza primieramente il composto Ag_2Te; nella zona Ge_3cb il composto $(Ag,Au)_3Te_2$; nella zona *FaH* il composto βAgTe; nella zona $Habc\varepsilon e_2$ il composto αAgTe; nella zona $Be_3c\varepsilon e_1$ il composto $AuTe_2$; nella zona $Ae_2\varepsilon e_1$ il metallo Te.

5. Nelle tabelle non vennero segnate le durate degli arresti in corrispondenza degli equilibri invarianti, perchè assai irregolari.

6. Nelle tabelle spesse volte gli equilibri invarianti a 340° e 335° sono indicati con la stessa temperatura. Ciò si è fatto perchè data la vicinanza delle temperature dei due punti, è ben difficile distinguere tra essi.

7. Entro la zona di cristallizzazione primaria del composto Ag_2Te si presenta una difficoltà nella interpretazione dei risultati. Si noti che la curva limite *Gb* è stata soltanto tratteggiata. Infatti tutte le leghe che nel cammino di cristallizzazione incontrano la curva *Gb* non presentano un rallentamento alla temperatura corrispondente al punto d'incontro dove teoricamente dovrebbe formarsi il composto $(Ag,Au)_3Te_2$ per reazione tra Ag_2Te e la massa fusa. Invece si ha solo fenomeno di soprafusione a circa 495°, cioè alla stessa temperatura di formazione del composto nel sistema binario $Ag_2Te - AuTe_2$.

Ciò potrebbe far ritenere che invece della formazione di un composto, si avesse una trasformazione del composto Ag_2Te. Però in tal caso anche le leghe che nel cammino di cristallizzazione non incontrano più la curva *Gb* dovrebbero presentare a 495° la stessa soprafusione, ciò che non si verifica, mentre l'andamento è regolare e corrispondente alla teoria.

Tutte le leghe infine che incontrano nella cristallizzazione tanto le curve *Fa*, *ab* come la curva *Gb* presentano l'arresto nel punto *b* a 385°. Si può dunque ammettere che il fenomeno di soprafusione a 495° dipenda dalla reazione irregolare per la quale si forma il composto $(Ag,Au)_3Te_2$, perchè altrimenti le leghe a forte contenuto in oro dovrebbero mancare dell'arresto in *b* a 385° ed invece presentare nelle curve di cristallizzazione un rallentamento in corrispondenza alla curva e_3c, ciò che non si verifica.

8. Anche la curva limite *Ha* è stata soltanto tratteggiata. Ciò perchè non è stato possibile determinarla sperimentalmente. Lungo questa curva alla temperatura di 412° si ha la trasformazione di βAgTe in αAgTe.

CONCLUSIONI

1. É stato studiato il sistema binario Ag_2Te—$AuTe_2$. Dalle leghe fuse di questi due composti si origina un nuovo composto del tipo di combinazione $(Ag,Au)_3Te_2$, tipo di combinazione che il tellurio presenta anche con il sodio.

2. É stato studiato il sistema ternario Ag_2Te—$AuTe_2$—Te, e chiarito completamente il suo comportamente termico.

3. Il composto $(Ag,Au)_3Te_2$, dove l'oro sostituisce in parte l'argento, non era noto, e nei minerali d'oro studiati finora, non è stato ancora rinvenuto.

Merita perciò di continuare lo studio analitico di questi minerali per vedere se anche il tipo di combinazione $\overset{I}{R}_3Te_2$ si rinviene in natura e sopratutto di studiare diversi campioni di Petzite, della quale le analisi chimiche non hanno permesso di stabilire la vera composizione.

Palermo — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

Errata-Corrige.

Diagramma da sostituirsi a quello stampato a pag. 330 nel quale venne spostata la linea sovrastante.

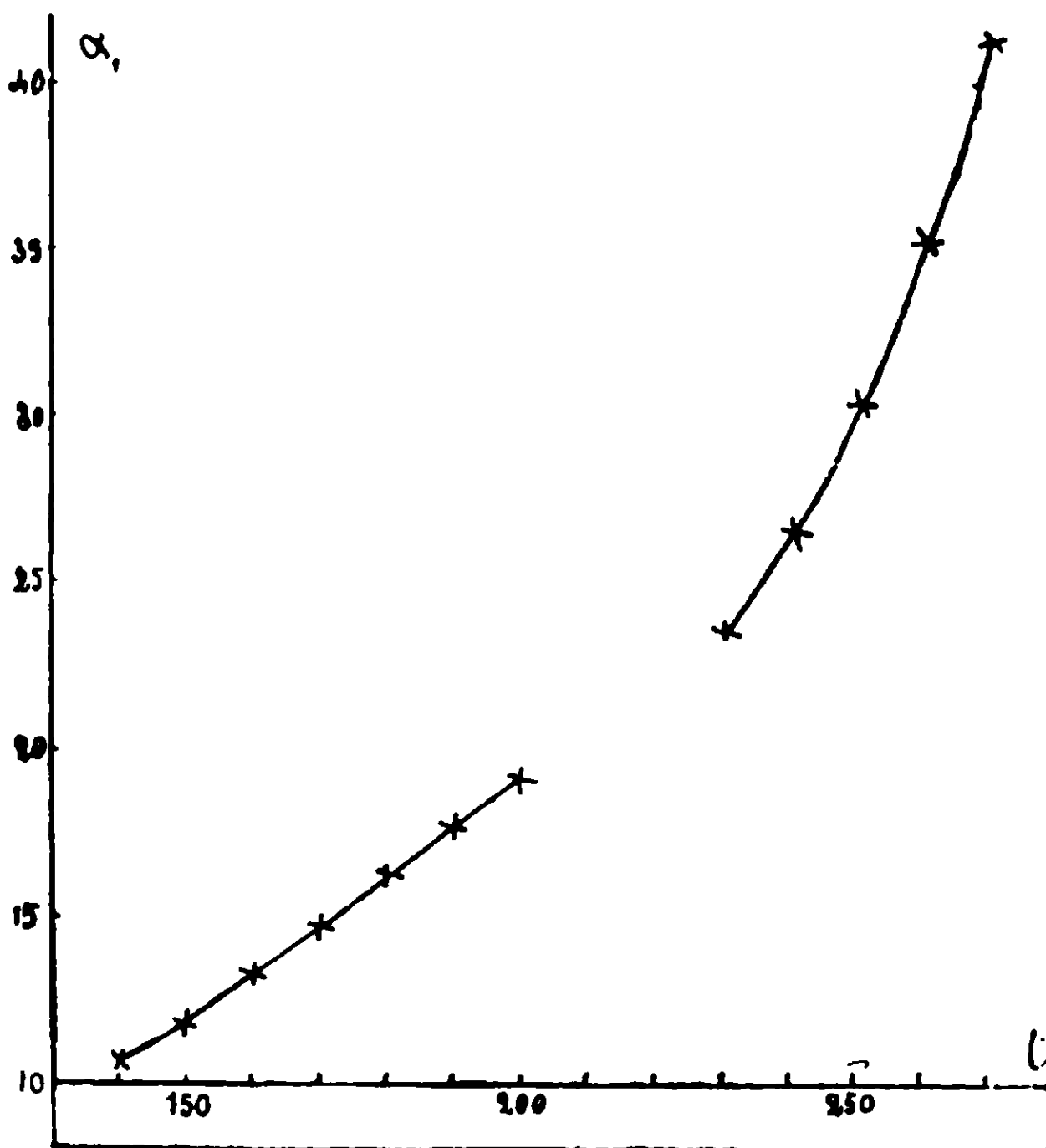



Diagramma I

Gli antimoniuri di potassio

Nota di N. PARRAVANO.

Sui composti di potassio e antimonio si possiedono solo poche indicazioni, le quali, se permettono di ritenere che i due metalli sono capaci di combinarsi, non consentono però di stabilire a quali e quanti composti essi danno origine ([1]). Essendo già noti i composti del potassio con gli altri elementi del V gruppo ([2]), ho creduto opportuno, per l'interesse che offre la conoscenza del comportamento di un elemento rispetto a tutti i membri di un gruppo naturale del sistema periodico —, interesse che ha ispirato altre mie ricerche precedenti ([3]) —, colmare la lacuna studiando il diagramma di fusione di Sb-K.

Ho adoperato per le esperienze metalli puri di Kahlbaum. Per togliere al potassio il leggero strato d'ossido che sempre lo ricopre non è consigliabile di ricorrere alla fusione sotto un miscuglio di benzina e olio di vasellina di densità appropriata, perchè in queste condizioni il metallo si scinde facilmente in globuletti dai quali è difficile riavere una massa compatta. Si è invece preferito togliere l'ossido meccanicamente mantenendo il metallo sotto benzolo, immergere quindi breve tempo il pezzo nel benzolo addizionato di un po' di alcool amilico per avere una superficie ben splendente, e lavare in ultimo con etere. Per la pesata, il metallo così ottenuto veniva introdotto in un pesa-filtri a chiusura perfetta: operando rapidamente, l'errore che si commette per il velo di ossido che durante la pesata si forma alla superficie è senz'altro trascurabile ([4]).

Le esperienze sono state fatte in provette di vetro di Jena, provette di porcellana e provette, fatte costruire espressamente, in lamiera di ferro. Il vetro di Jena e la porcellana dura resistono abbastanza bene all'azione delle leghe fuse, e perciò con una stessa pro-

([1]) Per la letteratura relativa vedi Sack, Zeit. Anorg. Ch., *35*, 327 (1903), e Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Ch., VII Aufl., Bd. III, Abt. 2, 782 (1908).

([2]) Vedi in seguito.

([3]) Gazz. chim. it. *45*, I, 1 e 293 (1915).

([4]) Bruni e Quercigh [(Zeit. Anorg. Ch., *68*, 301 (1910)] hanno operato allo stesso modo per la pesata del sodio nello studio delle leghe di argento e sodio.

vetta era possibile eseguire parecchie esperienze successive, variando, con opportune aggiunte, la composizione della massa fusa; però, siccome la combinazione tra i due metalli — come vedremo — è accompagnata da un rilevante sviluppo di calore, spesso le provette di porcellana e di vetro andavano rotte. Era allora necessario ricorrere alle provette in lamiera di ferro, le quali però, se resistono bene alla prima reazione violenta, non sopportano a lungo l'azione delle masse fuse; perciò con esse non era possibile sperimentare con più di un miscuglio.

Nelle leghe ricche di potassio la pinza termoelettrica era contenuta in un tubo di porcellana, protetto a sua volta da un tubo sottile di acciaio; in quelle ricche di antimonio la pinza era difesa da un tubo di quarzo.

L'ossidazione delle masse fuse veniva impedita da una corrente di idrogeno secco. Smith [1] ha provato che il punto di fusione del potassio non viene sensibilmente alterato dall'idrogeno nelle condizioni sperimentali in cui si opera in questi casi.

Il peso dei singoli miscugli variava tra 15 e 25 grammi.

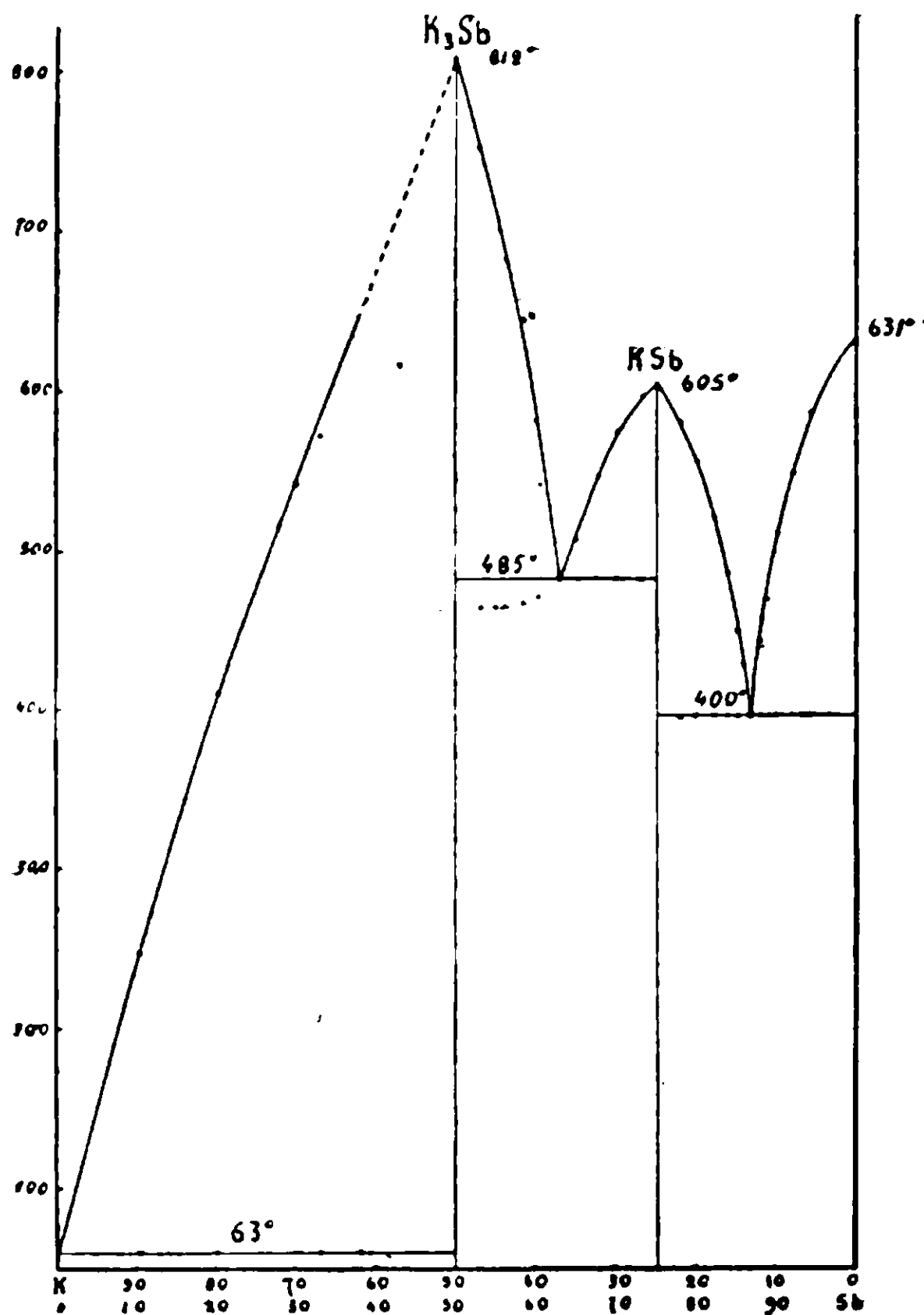
Nella tabella sono riassunti i dati sperimentali e nella figura è riprodotto il diagramma che se ne deduce.

(1) Zeit. Anorg. Ch., *56*, **111** (1907).

Numero d'ordine	Contenuto di antimonio in percento in peso	Temperature iniziali di solidificaz.	Temperature eutettiche		
			I	II	III
	P. fusione K = 63°.6.				
1	10	250°	63°	—	—
2	20	420	63	—	—
3	30	545	63	—	—
4	33	575	63	—	—
5	38	—	63	—	—
6	50.61	812	—	—	—
7	53	740	—	465°	—
8	55	700	—	465	—
9	56	685	—	465	—
10	58	650	—	470	—
11	60	550	—	475	—
12	62.5	—	—	485	—
13	65	505	—	485	—
14	68	545	—	485	—
15	70	575	—	485	—
16	73	600	—	485	400°
17	75.5	605	—	—	400
16	78	585	—	—	400
17	80	555	—	—	400
18	82	520	—	—	400
19	84	490	—	—	400
20	85	450	—	—	400
21	86	430	—	—	400
22	88	445	—	—	400
23	90	505	—	—	400
24	92	545	—	—	400
25	94	585	—	—	400
	P. fusione Sb = 631.				

Il diagramma delle leghe di Sb e K si distingue per una grande semplicità: i due metalli formano due composti, K_3Sb e KSb, i quali hanno entrambi un punto netto di fusione. La formazione dei due composti è accompagnata da un rilevante sviluppo di calore. Se si mescolano potassio e antimonio nel rapporto per formare K_3Sb, verso 100° 120° essi reagiscono con grande violenza: si ode un sibilo, particelle di sostanza vengono lanciate fuori della provetta e la temperatura della massa sale fino oltre gli 800°; occorre perciò fare molto cautamente l'aggiunta di antimonio al potassio per evitare perdite.

Gli arresti eutettici a 400°, 485° e 63° si son trovati molto net-

tamente in tutti i miscugli studiati. in maniera che è da escludersi la presenza di soluzioni solide dei composti con i componenti.

Sebbene il potassio entri in ebollizione, a pressione ordinaria. solo verso i 757° [1], pure non è stato possibile determinare la temperatura iniziale di solidificazione delle leghe fra 40 e 50 % Sb. Da esse, durante l'esperienza, si separa potassio per distillazione e resta in ultimo un residuo di K_3Sb che fonde a 812°. Non può esservi dubbio però sull'andamento della curva di fusione in questo intervallo di concentrazioni. Una lega al 38 % di Sb, che non aveva perduto K durante l'esperienza, ha dato ancora un arresto molto evidente a 63°, il che esclude che ad essa possa corrispondere la composizione di un composto (K_5Sb richiede 38.07 % Sb).

L'eutettico K_3Sb + KSb a 485° solidifica con soprarafffreddamento in presenza di K_3Sb, e non in presenza di KSb.

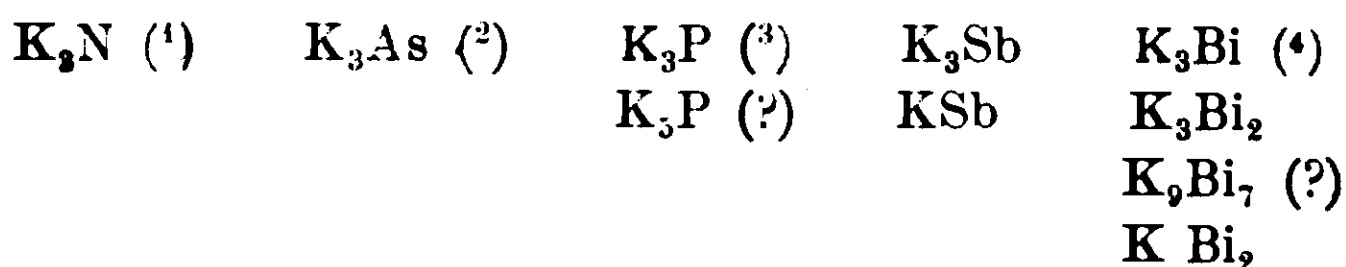
L'antimoniuro K_3Sb è di color verde-giallastro, iridescente ; all'aria

[1] Ruff e Johannsen, Be. d. d. ch. Ges., *38*, 3601 (1905).

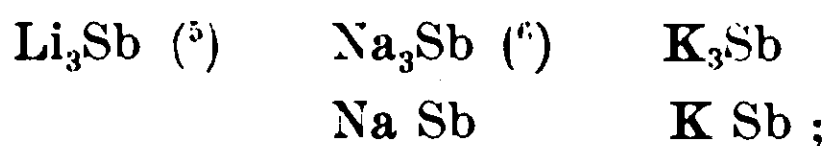
si altera rapidamente. Se si cerca di romperne un pezzo non vi si riesce quasi mai senza che esso si incendi spontaneamente.

L'antimoniuro KSb è in prismi lunghi e sottili, del colore dell'antimonio. All'aria si ossida meno facilmente del precedente e, anche se percosso con un martello, non si accende spontaneamente.

I composti del potassio con gli elementi del 5° gruppo sono :

K_3N (1)	K_3As (2)	K_3P (3)	K_3Sb	K_3Bi (4)
		K_5P (?)	KSb	K_3Bi_2
				K_9Bi_7 (?)
				$K\ Bi_2$

Il potassio, forma perciò composti con tutti gli elementi del gruppo, e quindi la nota regola del Tanmann è rispettata.

Questa è anche valida per i composti dell'antimonio con i metalli alcalini. Si conoscono infatti :

Li_3Sb (5)	Na_3Sb (6)	K_3Sb
	Na Sb	K Sb ;

i composti col rubidio e col cesio non sono stati studiati.

Nel caso del sodio Mathewson (loc. cit.) ha trovato che mentre con gli elementi del 2° gruppo esso forma composti in numero tanto più grande quanto maggiore è il peso atomico del secondo metallo, con gli elementi del 4° e 5° gruppo questo fatto non si verifica più. Nel caso invece dei composti del potassio con gli elementi del 5° gruppo, come si vede dall'elenco riportato, il numero di essi cresce col peso atomico del secondo metallo.

(1) Dennis e Benedict, J. Am. ch. Soc., *20*, 227 (1898).
(2) Lebeau, Bull. Soc. Chim., [3] *23*, 253 (1900).
(3) Joannis, C. R., *119*, 559 (1894).
(4) D. P. Smith, Z. Anorg. Ch., *56*, 109 (1907). La formola K_9Bi_7 richiede 80,53 % Bi, mentre l'altra KBi richiede 84,21 % Bi. Se si tien couto che il composto si forma per reazione peritettica e che quindi le durate di reazione non possono fornire un criterio assoluto per decidere della composizione, ed inoltre che l'A. non ha confermato con l'analisi la composizione delle sue miscele, non è improbabile che la formula vera del composto sia KBi piuttosto che K_9Bi_7.
(5) Lebeau, C. R. *134*, 231 e 284 (1902),
(6) Mathewson, Z. Anorg. Ch., *50*, 171 (1901).

Padova, Laboratorio di Chimica Applicata della R. Università e Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sui sali di alcuni aminoazocomposti

Nota di L. CASALE e MARIA CASALE-SACCHI.

(Giunta il 14 maggio 1915).

Lo studio di alcuni aminoazocomposti derivanti dall'α-naftilamina da noi preparati (1), ci condusse alla constatazione che i solfati di questi presentano una composizione chimica diversa dai solfati di composti analoghi studiati da P. Weselsky e R. Benedikt (2). Questo fatto ci persuase ad esaminare i sali di tutta la serie degli aminoazocomposti derivanti dall'α-naftilamina preparandoli da basi preventivamente purificate. E questo esame, limitato ai sali dell'acido solforico, cloridrico e nitrico si può riassumere nelle seguenti conclusioni.

Tutti gli aminoazocomposti di questa serie formano con l'acido solforico dei sali stabili costituiti da una molecola di base con una di acido. Solo alcuni invece dànno un sale neutro, formato cioè da due molecole di base con una di acido.

Coll'acido cloridrico formano tutti due serie di sali: con uno e con due equivalenti di acido per ogni molecola di sostanza.

Ma mentre i primi sono stabili, i secondi sono molto instabili e all'aria si trasformano rapidamente nei primi. Fa eccezione l'α-naftalinazo-α-naftilamina, di cui è stabile anche il cloridrato doppio.

Coll'acido nitrico si possono pure preparare nitrati semplici e nitrati doppi, i primi stabili, i secondi instabili. Questi ultimi dànno inoltre per fusione caratteristiche scissioni che verranno descritte in un lavoro di prossima pubblicazione. Anche coll'acido nitrico l'α-naftalinazo-α-naftilamina dà un sale stabile con due equivalenti d'acido.

I solfati, i cloridrati, i nitrati stabili, cristallizzano tutti splendidamente in prismi verdi con riflessi cangianti dal rosso al violetto, sono solubili nei comuni solventi organici contenenti l'ossidrile, insolubili negli eteri e negli idrocarburi. Nell'acqua si idrolizzano.

L'analisi dei nitrati doppi mediante la determinazione di azoto per combustione, avrebbe dato quasi sempre risultati inattendibili a causa della loro facile decomponibilità all'aria e del conseguente raggrumarsi del prodotto, perciò abbiamo in essi determinato l'acido nitrico volumetricamente, usando come indicatore il rosso di metile (acido p-dimetilamidoazobenzol-o-carbonico).

(1) G. XLIV (2) 395.
(2) B. XII, 228

I risultati furono ottimi in ogni caso, quando si ebbe cura di neutralizzare il sale in esame sospeso in acqua con un eccesso piccolissimo di alcali titolato. In queste condizioni la base liberata colora appena in giallo debole la soluzione, e questo colore ha pure l'indicatore in soluzione alcalina. Il passaggio poi dal giallo al rosso violetto è spiccato e l'azione colorante della piccolissima quantità di base disciolta è concomitante a quella dell'indicatore.

Sali della 4-fenilazo-1-naftilamina.

$C_{16}H_{13}N_3 . H_2SO_4$. — Tanto trattando una soluzione della base in etere anidro con una soluzione eterea di acido solforico, quanto scaldando all'ebollizione la base stessa polverizzata con acido solforico diluito a diverse concentrazioni (dal 2 $^0/_0$ fino a grandi concentrazioni) si ottiene sempre questo solfato. La sua solubilità nella soluzione di acido solforico aumenta colla concentrazione e colla temperatura. Ricristallizzando dall'acido acetico glaciale o dall'alcool si presenta in lunghi prismi di color verde a riflessi rossi od a riflessi azzurri. Si fonde a 214-15°.

I. Gr. 0,5771 di solfato diedero gr. 0,394 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1656 di acido solforico.

II. Gr. 0,8841 di sale fornirono gr. 0,5912 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,2484 di acido solforico.

Cioè su cento parti in peso di sostanza

Calcolato per $C_{16}H_{13}N_3 . H_2SO_4$: acido solforico 28,41.

Trovato: » » 28,68; 28,1.

$C_{16}H_{13}N_3 . 2HCl$. — Si ottiene sotto forma di precipitato cristallino verde-violetto, unendo una soluzione di acido cloridrico gassoso in etere anidro ad una soluzione eterea della base. Il cloridrato va lavato con etere anidro e seccato rapidamente nel vuoto su acido solforico in presenza di acido cloridrico gassoso, perchè è molto instabile.

Gr. 0,9245 di sostanza fornirono gr. 0,8202 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,2087 di acido cloridrico.

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{16}H_{13}N_3 . 2HCl$: acido cloridrico 22,79.

Trovato: » » 22,57.

$C_{16}H_{13}N_3 . HCl$. — Il cloridrato con due equivalenti di acido si trasforma in quello stabile con un solo equivalente di acido, sia quando venga lasciato a sè per qualche tempo, sia per ricristallizzazione dal-

l'acido acetico glaciale o dall'alcool. E questo stesso cloridrato si ottiene sempre facendo bollire l'azocomposto con soluzione acquosa di acido cloridrico.

Gr. 0,7938 di cloridrato diedero gr. 0,3879 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0987 di acido cloridrico.

E per cento:

Calcolato per $C_{16}H_{13}N_3HCl$: acido cloridrico 12,85.

Trovato: » » 12,44.

Cristallizza in grossi prismi di color verde erba, che si fondono a 205°.

$C_{16}H_{13}N_3 . 2HNO_3$. — Ad una soluzione di due grammi di base in 200 cc. di etere anidro, s'aggiungono a 0° cc. 150 di soluzione eterea all'8,6 °/₀ di acido nitrico. Il nitrato, che si separa, è cristallino, di color rosso sangue e si può lavare ripetutamente con etere senza che si decomponga. Si secca nel vuoto su acido solforico e si pesa rapidamente.

Per gr. 0,7495 di nitrato occorsero cc. 4 di idrato sodico $^N/_1$ corrispondenti a gr. 0,2521 di acido nitrico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{13}N_3 . 2HNO_3$: acido nitrico 33,77.

Trovato: » » 33,64.

Questo nitrato è instabile; lasciato all'aria umida si inumidisce rapidamente, odora d'acido nitrico, poi si secca di nuovo e da rosso si fa verde brillante, trasformandosi nel nitrato con un solo equivalente di acido. La stessa trasformazione avviene se si cristallizza subito dall'alcool il nitrato sopra ottenuto.

$C_{16}H_{13}N_3 . HNO_3$. — Questo sale fu preparato e drescritto da Griess [1]. Esso si fonde a 181-82°.

Sali della 4-o-tolilazo-1-naftilamina.

$C_{17}H_{15}N_3 . H_2SO_4$. — Si forma trattando una soluzione eterea della base con una soluzione satura di acido solforico in etere, oppure scaldando la base finamente polverizzata con una soluzione acquosa di acido solforico, la cui concentrazione non sia inferiore al 10 °/₀. Cristallizza dall'acido acetico glaciale in lunghi aghi prismatici verdi con splendore metallico e si fonde decomponendosi a 195-96°.

[1] A. *137* 60-61.

I. Gr. 0.6549 di solfato fornirono gr. 0,4263 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1791 di acido solforico.

II. Gr. 0,8327 di sostanza fornirono gr. 0, 545 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,229 di acido solforico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . H_2SO_4$: Acido solforico 27,3.

Trovato: I. 27,35; II. 27,5.

$(C_{17}H_{15}N_3)_2H_2SO_4$. — Il sale neutro si ottiene quando si sciolgano a caldo in alcool od acido acetico glaciale quantità uguali del solfato acido precedente e della base, lasciando poi cristallizzare per raffreddamento. Questo solfato si ottiene anche facendo bollire la base od il sale acido finamente polverizzati con acido solforico al 2,5 %.

Se invece si fa bollire la base oppure il sale acido con un eccesso d'acido solforico al 5 %, si può ottenere l'uno o l'altro solfato a seconda della temperatura alla quale il composto, poco solubile a questa diluizione, viene allontanato per filtrazione della presenza dell'acido. Infatti, filtrando alla temperatura ordinaria, si ottiene sempre il solfato acido; filtrando a 100° si ha sempre quello neutro. Quest'ultimo, cristallizzato dall'acool o dall'acido acetico glaciale, dove è un po' più solubile del solfato acido, si presenta in fogliette dorate, insolubili in etere e negli idrocarburi, che si fondono a 163° con sviluppo di gas.

I. Gr. 0,6795 di sostanza fornirono gr. 0,2549 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1071 di acido solforico.

II. Gr. 0,9328 di sostanza fornirono gr. 0,3554 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1493 di acido solforico.

III. Gr. 0,598 di sostanza fornirono gr. 0,2274 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,09556 di acido solforico.

E su cento parti in peso:

Calcolato per $(C_{17}H_{15}N_3)_2 . H_2SO_4$: Acido solforico 15,81.

Trovato: I. 15,76; II. 16,01; III. 15,98.

$C_{17}H_{15}N_3 . 2HCl$. — Si prepara come quello della fenilazo-α-naftilamina e come quello si deve far asciugare nel vuoto secco in atmosfera di acido cloridrico. È di color verde scuro.

Gr. 0,8449 di cloridrato fornirono gr. 0,7123 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,1812 di acido cloridrico.

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . 2HCl$: Acido cloridrico 21,83.

Trovato: » » 21,45.

$C_{17}H_{15}N_3 . HCl$. — Si ottiene cristallizzando il precedente dall'acido acetico glaciale e si prepara facendo bollire la base finamente polverizzata con soluzione acquosa di acido cloridrico.

Gr. 1,6744 di cloridrato fornirono gr. 0,8116 di AgCl corrispondenti a gr. 0,2065 di HCl.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . HCl$: Acido cloridrico 12,25.

Trovato: » » 12,34.

$C_{17}H_{15}N_3 . 2HNO_3$. — Anche il nitrato acido della 4-o-tolilazo-1-naftilamina si prepara trattando la soluzione dell'azocomposto in etere anidro con soluzione eterea di acido nitrico all'8,6 %.

Si separa così una massa cristallina di color caffè scuro, che filtrata e lavata con etere anidro, si fa asciugare nel vuoto su acido solforico. Questo sale si mantiene solo poco tempo inalterato e specialmente all'aria libera incomincia tosto lungo i bordi una fusione, che a poco a poco si propaga a tutta la massa. La sostanza fusa, odorante di vapori nitrici, scaldata a b. m., esplode a circa 80° con viva fiamma.

Per gr. 1,515 di nitrato occorsero cc. 7,7 di NaOH $\frac{N}{1}$ corrispondenti a gr. 0,4853 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . 2HNO_3$: Acido nitrico 32,55.

Trovato: » » 32,03.

$C_{17}H_{15}N_3 . HNO_3$. — Il nitrato precedente, ancor umido di etere per evitare che si fonda, sciolto a caldo nell'alcool, perde un equivalente di acido e si deposita per raffreddamento della soluzione in splendidi prismi verde smeraldo che si fondono a 170°.

Gr. 0,1213 di nitrato diedero cc. 18,2 di azoto (H=728, t°=16,5).

Su cento parti

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . HNO_3$: Azoto 17.28. Trovato: 16,96.

Sali della 4-m-tolilazo-1-naftilamina.

$C_{17}H_{15}N_3 . H_2SO_4$. — Facendo agire sulla base una soluzione di acido solforico a qualunque concentrazione e temperatura, si ottiene sempre questo solfato che cristallizza bene dall'acido acetico glaciale in lunghe laminette rettangolari di color verde bronzo. Si fonde a 189°.

Gr. 1,3151 di sale fornirono gr. 0,8456 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,3553 di acido solforico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . H_2SO_4$: Acido solforico 27,3.

Trovato: 27,02.

$C_{17}H_{15}N_3 . HCl$. — Dalla base sciolta in etere anidro e trattata con soluzione eterea satura d'acido cloridrico, non si forma il cloridrato con due equivalenti di acido. Si ha in ogni caso quello stabile con un solo equivalente d'acido, in bei prismetti di color verde chiaro a riflessi azzurri, la cui costituzione non varia anche quando lo si ricristallizzi dall'acido acetico o dall'alcool.

Per gr. 0,5304 di cloridrato occorsero cc. 17.9 di NaOH $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,06528 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . HCl$: Acido cloridrico 12.25.

Trovato: 12,31.

$C_{17}H_{15}N_3 . HNO_3$. — Si ottiene questo nitrato con un solo equivalente d'acido, quando si opera con soluzione eterea all'8,6 % d'acido nitrico. Aumentando la concentrazione in acido nitrico (per es. operando con soluzione al 17,2%), si vede depositarsi un nitrato di aspetto diverso dal precedente, che ha tutti i caratteri del nitrato con due equivalenti d'acido, ma è instabilissimo, e, appena raccolto, mentre si lava pare si decomponga, perchè diminuisce assai di volume e assume la colorazione verde-violetto del nitrato semplice. Questo cristallizza bene dall'alcool e si fonde a 172°.

Per gr. 0,952 di sostanza occorsero cc. 2,9 di idrato sodico $^N/_1$ corrispondenti a gr. 0,1828 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3 . HNO_3$: Acido nitrico 19,44; Trovato, 19,2.

Sali della 4-p-tolilazo-1-naftilamina.

$C_{17}H_{15}N_3 . H_2SO_4$. — Come gli altri solfati acidi, anche questo si prepara facendo bollire la base polverizzata con soluzione acquosa di acido solforico, oppure versando nella soluzione eterea dell'azocomposto una soluzione eterea di acido solforico.

Cristallizzato da acido acetico glaciale o da alcool, si presenta in aghi prismatici verdi a riflessi rossi, che si fondono a 211°.

Gr. 1,203 di solfato diedero gr. 0,7736 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,3251 di acido solforico.

E per cento:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3H_2SO_4$: Acido solforico 27,3; trovato 27,01.

$C_{17}H_{15}N_3 . 2HCl$. — Si ottiene come i precedenti cloridrati acidi, versando in una soluzione eterea dell'aminoazocomposto una soluzione eterea satura d'acido cloridrico, sotto forma di voluminoso precipitato cristallino di color violetto a riflessi verde cupo. Lasciato a sè si trasforma nel cloridrato con un solo equivalente d'acido assumendo spiccata colorazione verde erba.

Per gr. 1,0578 di sostanza occorsero cc. 6.25 d'idrato $^N/_1$ corrispondenti a gr, 0,2279 di acido cloridrico.

Cioè per cento:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3.2HCl$: Acido cloridrico 21,83; trovato 21,55.

$C_{17}H_{15}N_3 . HCl$. — Si può preparare scaldando la base con soluzione d'acido cloridrico, oppure ricristallizzando il cloridrato doppio instabile dall'acido acetico. Brevi prismi verde erba, che si fondono a 211° con decomposizione.

Gr. 1,005 di sostanza fornirono gr. 0,4761 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,1211 di acido cloridrico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3.HCl$; Acido cloridrico 12,25; trovato 12,05.

$C_{17}H_{15}N_3 . 2HNO_3$. — Fu preparato come i nitrati doppi già descritti, vale a dire per azione di acido nitrico sciolto in etere sulla 4-p-tolilazo-1-naftilamina nello stesso solvente. Esso costituisce un precipitato cristallino di color caffè verdastro scuro, che, seccato nel vuoto, si decompone a poco a poco, mentre il suo colore passa al verde violaceo caratteristico del nitrato con una sola molecola di acido.

Per gr. 1,129 di nitrato occorsero cc. 57,6 di idrato sodico $^N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,363 d'acido nitrico.

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3. 2HNO_3$: Acido nitrico, 32,55; trovato 32,15.

$C_{17}H_{15}N_3.HNO_3$. — Questo sale si forma quando si lasci a sè il nitrato doppio e si ottiene pure quando si cerchi di cristallizzare questo da qualche solvente. Esso però si può pure preparare come tutti gli altri nitrati semplici trattando a freddo una soluzione dell'azocomposto con una soluzione acquosa di acido nitrico, Cristallizzato dall'alcool, si presenta in begli aghi prismatici color violetto a riflessi verdi, che si fondono a 163°.

Per gr. 0,8952 di sale occorsero cc. 24,4 di idrato sodico $^N/_{10}$ corrispondenti a 0,15377 di acido nitrico.

Cioè per cento parti in peso:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3HNO_3$: Acido nitrico; 17,28; trovato: 17,27.

Sali della 4-o-anisilazo-1-naftilamina.

$C_{17}H_{15}N_3.O.H_2SO_4$. — Gr. 2 deil'aminoazocomposto si sciolgono completamente a caldo in 200 cc. di acido solforico al 5 %; per raffreddamento cristallizza il solfato in brevi aghi di color verde oliva, che si differenzia dagli altri solfati finora descritti solo per la sua maggiore solubilità in acido acetico, alcool, acetone.

Dalla soluzione acetica cristallizza bene aggiungendo a poco a poco etere. Si fonde a 173°.

Si può preparare aggiungendo una soluzione eterea satura di acido solforico ad una soluzione cloroformica dell'azocomposto.

Gr. 0,7234 di solfato fornirono gr. 0,4452 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1871 di acido solforico.

Per cento:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O.H_2SO_4$; Acido solforico: 26,14; trovato 25,86.

$C_{17}H_{15}N_3O.2HCl$. — Si può preparare come i precedenti. Si separa cristallino, di color caffè a riflessi verdi.

Gr. 0,9069 di sostanza diedero gr. 0.7311 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,186 di acido cloridrico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O.2HCl$: Ac. cloridrico 20,83.

Trovato: » » 20,51.

$C_{17}H_{15}N_3O.HCl$. — È di color verde cupo con lucentezza metallica. Si fonde a 194-195° ed è in tutto analogo ai cloridrati semplici precedenti.

Gr. 0,8513 di sostanza fornirono gr. 0,3781 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,0963 di acido cloridrico.

Per cento parti in peso:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O.HCl$: Ac. cloridrido 11.63.

Trovato: » » 11,3.

$C_{17}H_{15}N_3O.2HNO_3$. — Preparato analogamente ai nitrati doppi precedenti, costituisce una polvere cristallina di color verde cupo, che seccata e lasciata a sè, si decompone lentamente assumendo alla superficie una bella colorazione verde erba propria del sale, con una sola molecola d'acido nitrico.

Per gr. 1,1864 di nitrato occorsero cc. 58,3 di idrato sodico $N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,3675 di acido nitrico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O.2HNO_3$: Acido nitrico 31,26.

Trovato: » » 30,98.

$C_{17}H_{15}N_3O.HNO_3$. — Cristallizzato dall'alcool, forma grossi aggregati di prismi color verde smeraldo fondentisi a 173°.

Per gr. 1,521 di nitrato occorsero cc. 44,3 di NaOH $N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,2794 di acido nitrico.

Su cento parti :

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3O.HNO_3$: Acido nitrico 18,53.

Trovato : » » 18.37.

Sali della 4-o-fenetilazo-1-naftilamina.

$C_{18}H_{17}N_3O.H_2SO_4$. — Gr. 2 di 4-o-fenetilazo-1-naftilamina, fatti bollire con 200 gr. di acido solforico al 5 %, vi si sciolgono facilmente con intensa colorazione violetta e per raffreddamento si rapprende il sale in una massa cristallina, che, ricristallizzata dall'alcool assume la forma prismatica d'un bel verde erba. Questo sale scaldato verso 155° perde la sua lucentezza, imbrunisce e si fonde a 182°. Lo stesso solfato si ottiene mescolando soluzioni eteree dell'acido e della base.

Gr. 0,6932 di sale fornirono gr. 0,4215 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,1771 di acido solforico.

E su cento parti in peso :

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O.H_2SO_4$: Acido solforico 25,2.

Trovato : » » 25,55.

$C_{18}H_{17}N_3O.2HCl$. — Si prepara come i cloridrati doppi descritti innanzi, dei quali possiede l'aspetto e la facile decomponibilità.

Per gr. 1,258 di cloridrato occorsero cc. 69,1 di idrato sodico $N/_{10}$ corrispondenti a gr. 0,2499 di acido cloridrico.

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O.2HCl$: Acido cloridrico 20,03.

Trovato : » » 19,41.

$C_{18}H_{17}N_3O.HCl$. — Questo sale, che costituisce il prodotto della decomposizione del cloridrato doppio precedente, si prepara nel miglior modo sciogliendo a caldo la base nell'acido cloridrico diluito e lasciando cristallizzare per raffreddamento. Si presenta in aghi prismatici color verde chiaro, che si fondono a 195°.

Gr. 1,4461 di sostanza fornirono gr. 0,640 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,1628 di acido cloridrico.

Su cento parti :

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O.HCl$: Acido cloridrico 11,13.

Trovato : » » 11,26.

$C_{18}H_{17}N_3O.2HNO_3$. — È identico nell'aspetto e nel comportamento al nitrato doppio della 4-o-anisilazo-1-naftilamina.

Per gr. 0,9867 di nitrato occorsero cc. 4,7 di idrato sodico N/$_1$ corrispondenti a gr. 0,2962 di acido nitrico.

Cioè per cento parti in peso:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O.2HNO_3$: Acido nitrico 30.2.

Trovato: » » 30,03.

Lasciato a sè, si trasforma nel nitrato semplice.

$C_{18}H_{17}N_3O.HNO_3$. — Si prepara cristallizzando dall'alcool il precedente appena formato, oppure con soluzione acquosa di acido nitrico a freddo nel modo già esposto. Si fonde a 158-59°.

Gr. 0,1551 di sostanza diedero cc. 21 di azoto (H=732 ; t°=14).

Su cento parti:

Calc. per $C_{18}H_{17}N_3O.HNO_3$: Azoto 15,82 ; Trovato: Azoto 15,52.

Sali della 4-naftalinazo-1-naftilamina.

$C_{20}H_{15}N_3.H_2SO_4$. — Si prepara come i solfati analoghi già descritti facendo bollire la base polverizzata con acido solforico diluito, nel quale è poco solubile, oppure mescolando le soluzioni eteree dei due componenti. Cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghi prismatici verdi a riflessi rossi; cristallizzato dall'acido acetico glaciale, in prismetti splendidi color verde cupo, che si fondono a 163°.

Gr. 0,9568 di solfato fornirono gr. 0,5572 di solfato di bario corrispondenti a gr. 0,2341 di acido solforico,

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{20}H_{15}N_3 . H_2SO_4$: Acido solforico 24,82.

Trovato: » » 24,47.

$C_{20}H_{15}N_3 . 2HCl$. — Questo cloridrato, preparato nel solito modo, a differenza degli altri cloridrati doppi finora descritti, è stabilissimo e si può ricristallizzare inalterato da una soluzione alcoolica od acetica contenente l'1 % di acido cloridrico. È in prismetti ben sviluppati di color verde. Scaldato, a 140° diventa improvvisamente di color rosso, imbrunisce verso 190° e si fonde a 201-202°.

Per gr. 0,625 di cloridrato si richiesero cc. 34,5 di idrato sodico $\frac{N}{10}$, corrispondenti a gr. 0,1258 di acido cloridrico.

Su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{20}H_{15}N_3 . 2HCl$: Acido cloridrico 19,7.

Trovato: » » 20,12.

$C_{20}H_{15}N_3 . HCl$. — Il cloridrato doppio precedente, sciolto in acido

acetico od in alcool, perde una molecola di acido cloridrico, trasformandosi in questo semplice. Per cristallizzazione si deposita in brevi aghi di color verde-nero opaco, i quali, riscaldati al disopra di 230°, imbruniscono senza fondere.

Gr. 1,859 di sostanza fornirono gr. 0,7825 di cloruro d'argento corrispondenti a gr. 0,1991 di acido cloridrico.

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{20}H_{15}N_3 : HCl$: Acido cloridrico 10,93.

Trovato: » » 10,71.

$C_{20}H_{15}N_3 . 2HNO_3$. — È stabile quanto il cloridrato doppio; si deposita formandosi già in bei cristalli verde-scuro a riflessi di color bronzo, che esplodono a 139-140°.

Per gr. 0,9897 di sale occorsero cc. 46,45 di idrato sodico $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,2928 di acido nitrico.

Su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{15}N_3 . 2HNO_3$: Acido nitrico 29,78.

Trovato: » » 29,59.

Sali della 4-o-nitrofenilazo-1-naftilamina.

$C_{16}H_{12}N_4O_2 . H_2SO_4$. — Si prepara, come gli altri solfati acidi, facendo bollire l'aminoazocomposto con acido solforico diluito (per esempio ai 10 %). Esso però non ha la stabilità dei sali analoghi sopra studiati e lo si può cristallizzare inalterato solo da solventi (acido acetico, alcool) contenenti l'1 % di acido solforico. Cristallizza in bei prismi di color caffè a riflessi verdi e si fonde a 217-218°.

Gr. 0,4792 di solfato diedero gr. 0,2882 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,1211 di acido solforico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_4O_2 . H_2SO$: Acido solforico 25.15.

Trovato: » » 25,26.

$(C_{16}H_{12}N_4O_2)_2 . H_2SO_4$. — Da una soluzione del solfato acido precedente in alcool od in acido acetico glaciale puri, si deposita questo solfato neutro in aghi di color rosso mattone scuro, fondentisi a 200°.

Gr. 0,5236 di solfato diedero gr. 0,1744 di solfato di bario, corrispondenti a gr. 0,07468 di acido solforico.

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $(C_{16}H_{12}N_4O_2)_2 . H_2SO_4$: Acido solforico 14,37.

Trovato: » » 14,26.

$C_{16}H_{12}N_4O_2 . HCl$. — Quando sulla soluzione eterea dell'aminoazo-

composto si fa agire una soluzione satura d'acido cloridrico in etere, si separa un cloridrato cristallino, bruno, che non cambia aspetto nè volume seccando, ed è costituito da una molecola di acido per ciascuna di base. Pare dunque che in questo caso il cloridrato doppio non si formi.

Gr. 0,608 di cloridrato fornirono gr. 0,2617 di cloruro d'argento, corrispondenti a gr. 0.06658 di acido cloridrico.

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_4O_2 . HCl$: Acido cloridrico 11,1.

Trovato: » » 10,95.

Esso è stabile, e dall'acido acetico o dall'alcool cristallizza inalterato in grossi prismi d'un verde puro brillante. Si fonde a 187°.

$C_{16}H_{12}N_4O_2 . HNO_3$. — Trattando una soluzione eterea della 4-o-nitrofenilazo-1-naftilamina con una soluzione eterea di acido nitrico all'8,6 %, si ottiene un precipitato cristallino d'un bel verde erba, che, lavato con etere e seccato nel vuoto, non cambia aspetto, nè mostra segno alcuno d'alterazione. Ricristallizzato dall'alcool, assume la forma di grossi prismi verde-smeraldo che si fondono a 165-166°. Questo sale, analizzato prima e dopo la ricristallizzazione, ha la composizione del nitrato semplice.

I. Gr. 0,9941 di nitrato richiesero cc. 27,8 di idrato sodico $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,17516 di acido nitrico.

II. Gr. 0,8142 di nitrato richiesero cc. 23,1 di idrato sodico $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,1457 di acido nitrico.

Cioè su cento parti in peso:

Calcolato per $C_{16}H_{12}N_4O_2 . HNO_3$: Acido nitrico 17,75.

Trovato: » » I. 17,62; II. 17,9.

Torino. — Istituto Chimico della R. Università.

Sul cosidetto benzolazoantranol e sul suo etere metilico.

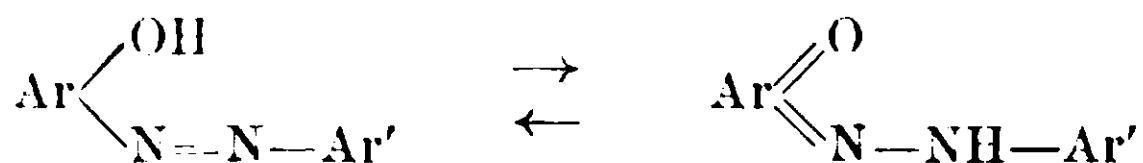
Nota di G. CHARRIER.

(Giunta il 21 Aprile 1915).

È noto, che, mentre gli eteri degli ossiazocomposti vennero considerati, sin da quando se ne conobbero i primi termini, come O-eteri, cioè derivanti dalla forma enolica, ai corrispondenti ossiazocomposti cheto-enol-desmotropi venne assegnata da alcuni la forma enolica di veri ossiazocomposti, da altri la forma chetonica di chinonidrazoni.

Le proprietà degli N-eteri, ottenuti per azione delle as-alchilarilidrazine sui chinoni corrispondenti, eteri che vanno indubbiamente considerati come derivati dalla forma chetonica e d'altra parte nuove ricerche più recenti in questo campo generalizzarono sempre più la tendenza di ammettere come forma degli ossiazocomposti liberi la enolica, benchè essa possa dare facilmente luogo, in modo analogo ai molti altri tautomeri noti, alla forma chetonica per spostamento di un atomo di idrogeno e trasposizione di un doppio legame.

Trattandosi di un caso di isomeria, in cui si può ammettere uno stato di equilibrio tra le due forme enolica e chetonica, stato di equilibrio che può venir spostato con grandissima velocità a seconda delle condizioni da una concentrazione praticamente nulla (teoricamente piccolissima da sfuggire ai nostri mezzi di indagine) della forma chetonica alla forma chetonica pura (con concentrazione estremamente piccola della forma enolica, quando si ottengono in alcune reazioni derivati della chetoforma):

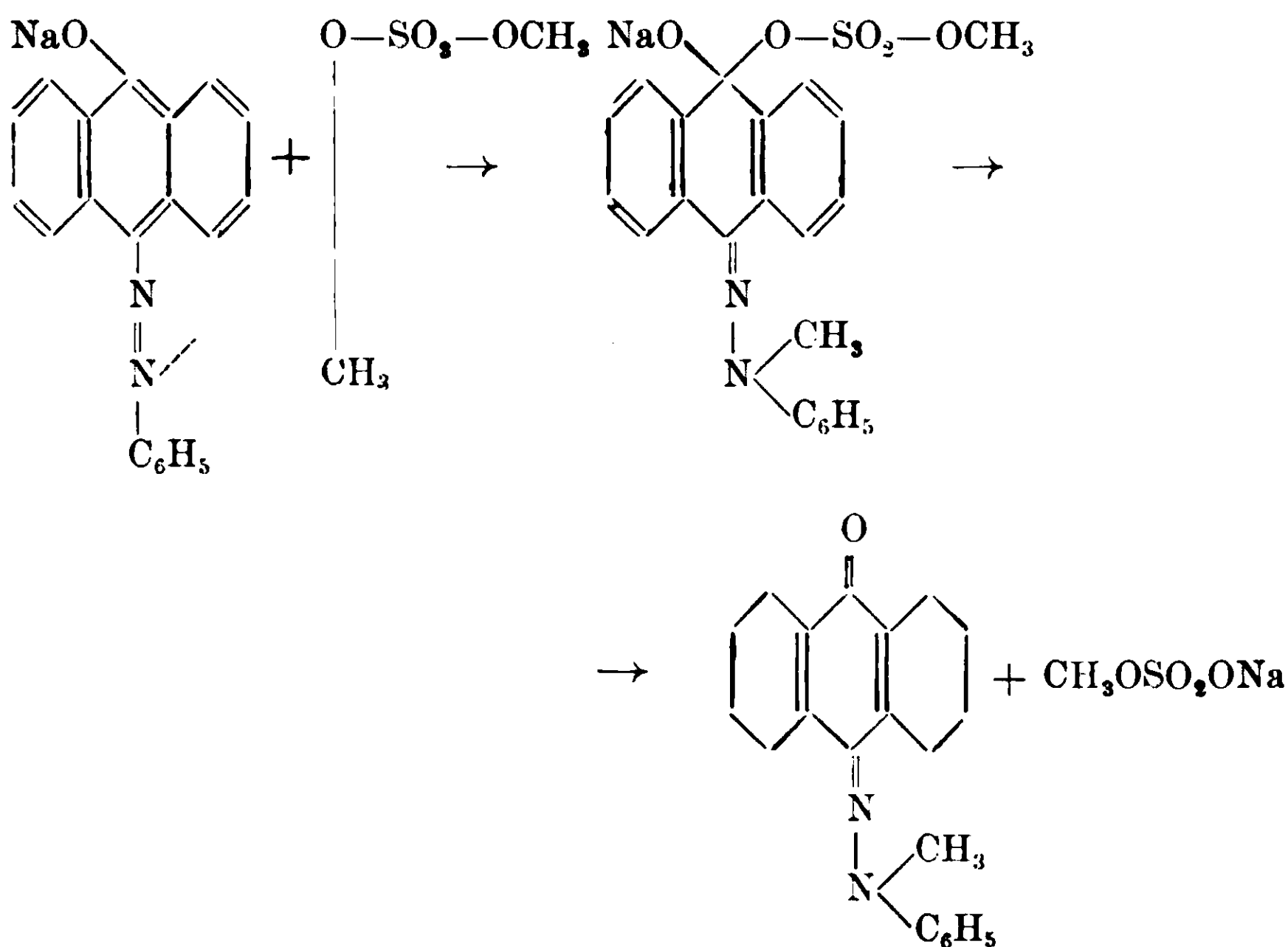
$$Ar\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown N=N-Ar'\end{matrix} \quad \begin{matrix}\rightarrow \\ \leftarrow\end{matrix} \quad Ar\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown N-NH-Ar'\end{matrix}$$

è logico ammettere che in questo caso e in casi analoghi non ci si possa basare sulle reazioni che si osservano sul composto di partenza (cheto-enol-desmotropo) per decidere sulla sua costituzione: dunque l'alchilazione non può in modo assoluto esser un mezzo per stabilire la costituzione di un ossiazocomposto.

Ma d'altra parte per quanto riguarda gli ossiazocomposti si ammette ora generalmente che la forma libera di essi e la sola stabile (che è pure quella dell'ossiazocomposto eterificato) sia quella enolica, fatto questo che dimostra in questa classe di sostanze la stabilità maggiore dell'aggruppamento aromatico in confronto di quello chi–

nonico, cosicchè è naturale ammettere che la forma enolica dia luogo per sostituzione diretta dell'idrogeno o del metallo, se si considera il sale dell'ossiazocomposto, coll'alchile all'etere, ed è lecito concluderne, che dalla formazione di un O-etere si possono avere buone ragioni per attribuire la forma enolica all'ossiazocomposto sottoposto all'eterificazione, dalla formazione invece di un N-etere si può sospettare nel composto eterificato la forma chetonica, cioè che si tratti di un chinonidrazone.

Se si dovesse ammettere come pretendono Meyer e Zahn (1) per il cosidetto benzolazoantranol che l'alchilazione debba avvenire, invece che per sostituzione diretta, per preventiva addizione e conseguente eliminazione di gruppi secondo lo schema da essi proposto:

NaO — (antracene) — N = N — C_6H_5 + $O-SO_2-OCH_3$ / CH_3 → NaO, $O-SO_2-OCH_3$ — (antracene) = N — N(CH_3)(C_6H_5) →

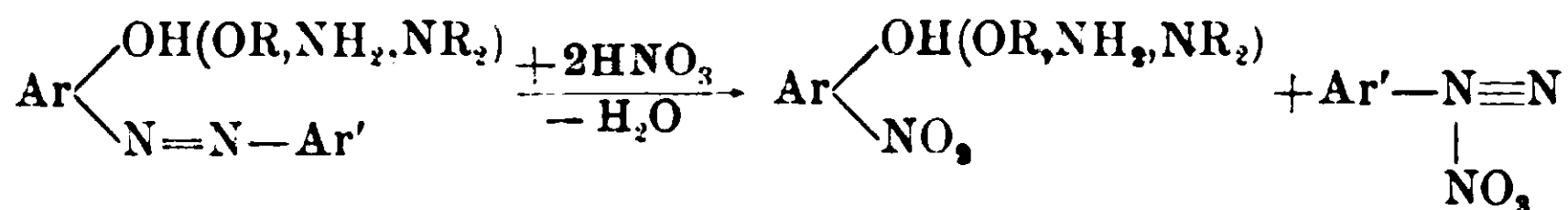
→ O = (antracene) = N — N(CH_3)(C_6H_5) + CH_3OSO_2ONa

poichè sarebbe logico ammettere analogia di reazione nella eterificazione di questo supposto ossiazoderivato e degli altri ossiazocomposti, si dovrebbero con analogo meccanismo ottenere da essi N-eteri anzichè O-eteri.

Gli N-eteri della forma chetonica si distinguono dagli O-eteri, oltrechè per le reazioni di scissione a cui dànno luogo (di cui finora la più usata per chiarirne la costituzione è quella di riduzione), per

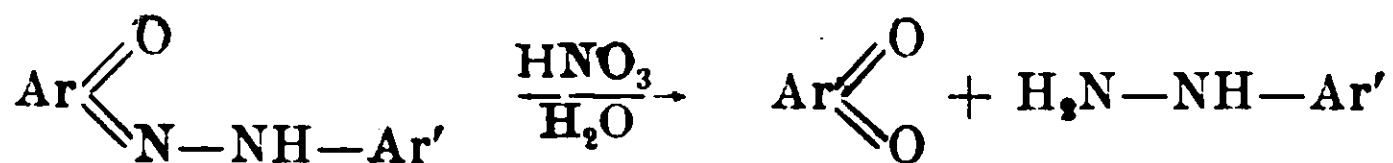
(1) A. *396*, 157 (1913).

la minor intensità di colorazione che possiedono e per il fatto che vengono facilmente idrolizzati dagli acidi diluiti in as-alchil-arilidrazine e chinoni corrispondenti, mentre gli O-eteri si saponificano più o meno facilmente ricostituendo l'ossiazocomposto da cui derivano [1]. Inoltre gli O-eteri sono dotati di proprietà basiche notevoli che mancano agli N-eteri: i sali che essi dànno cogli acidi monobasici contenenti due molecole di acido sono molto importanti per le reazioni di scissione a cui dànno luogo. I cloridrati si scindono per azione del calore in cloruro alchilico e ossiazocomposto, i nitrati invece nel nitrato di diazonio e nel nitrofenol corrispondenti, dando luogo alla diazoscissione tipica per cui l'azogruppo viene spostato dal nitrogruppo.

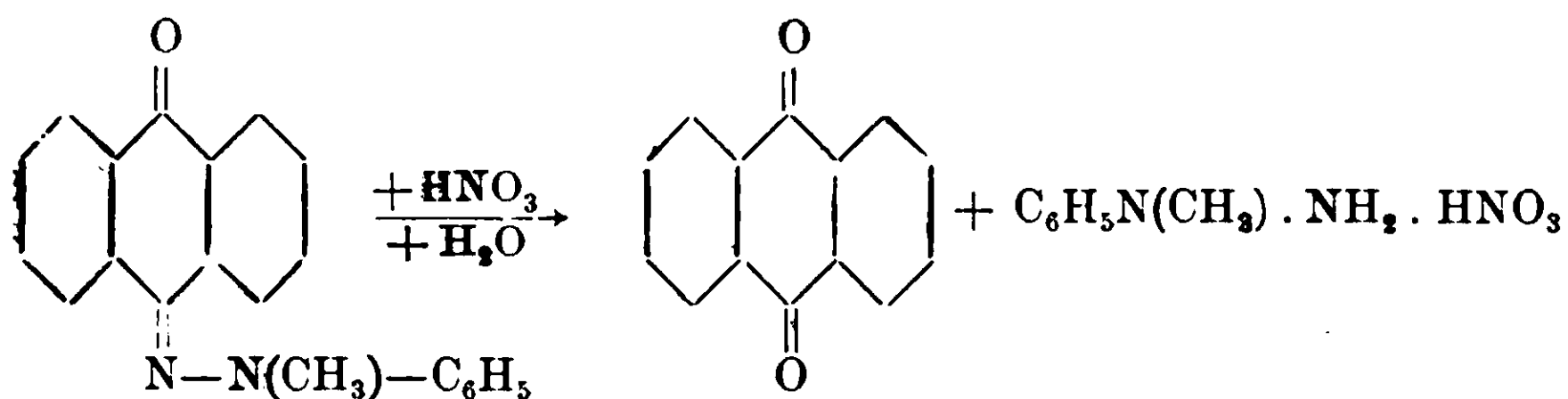
Ora la diazoscissione diventa per il materiale sperimentale che si va raccogliendo una proprietà sempre più generale degli azocomposti (ossi- e amino-azo-composti sia liberi che eterificati), mentre manca, almeno per ora nei pochi casi considerati, agli idrazoni dei chinoni: valendoci di essa possiamo, come vedremo, decidere sulla presenza o assenza dell'azogruppo in un composto (o sulla tendenza di esso a reagire coll'azogruppo, essendo la diazoscissione dei nitrati una reazione tipica degli azocomposti), in una parola possiamo giudicare con molta probabilità esaminando un cheto-enoldesmotropo di questo gruppo se ad esso spetti la forma enolica (di ossiazocomposto) o la forma chetonica (di chinonidrazone). La diazoscissione degli azocorpi avviene infatti per l'azione dell'acido nitrico colla formazione intermedia dei nitrati secondo lo schema generale:

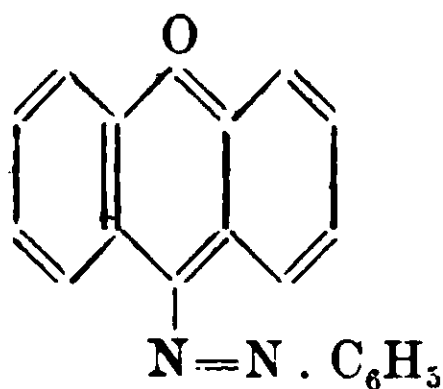
$$\mathrm{Ar}\begin{cases}\mathrm{OH(OR,NH_2,NR_2)}\\ \mathrm{N{=}N{-}Ar'}\end{cases} \xrightarrow[-\,\mathrm{H_2O}]{+\,2\mathrm{HNO_3}} \mathrm{Ar}\begin{cases}\mathrm{OH(OR,NH_2,NR_2)}\\ \mathrm{NO_2}\end{cases} + \mathrm{Ar'{-}N{\equiv}N} \atop \qquad\qquad\qquad\ \ |\ \mathrm{NO_3}$$

mentre pare che i chinonidrazoni, dai pochi casi esaminati, si scindano invece con gran facilità per l'azione dell'acido nitrico in chinoni e arilidrazine corrispondenti secondo lo schema:

[1] Gli N-eteri fondono generalmente a temperatura più elevata di quella degli ossiazocomposti (della cui forma chetonica sono i derivati), mentre gli O-eteri fondono a temperatura più bassa: l'introduzione dell'alchile all'azoto e la trasposizione nella chetoforma elevano dunque il punto di fusione del corpo risultante, mentre l'introduzione dell'alchile all'ossigeno ha per effetto di abbassare notevolmente il punto di fusione. La solubilità in alcuni solventi (alcool, etere) è maggiore per gli O-eteri, minore per gli ossiazocomposti (forma enolica), ancora minore per gli N-eteri (derivanti dalla chetoforma).

$$Ar{<}^{O}_{N-NH-Ar'} \xrightarrow[H_2O]{HNO_3} Ar{<}^{O}_{O} + H_2N-NH-Ar'$$

Avverrebbe perciò in questo caso in presenza dell'acido nitrico una rapida primaria idrolisi, i cui prodotti potrebbero poi ulteriormente reagire coll'acido nitrico presente.

L'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sull'etere metilico del cosidetto fenilazoantranol non porta ad alcun sale di diazonio, ma avviene una semplice idrolisi in antrachinone e fenilmetilidrazina secondo lo schema :

$$C_{14}H_8O{=}N-N(CH_3)-C_6H_5 \xrightarrow[+H_2O]{+HNO_3} C_{14}H_8O_2 + C_6H_5N(CH_3).NH_2.HNO_3$$

L'etere metilico del cosidetto fenilazoantranol, il quale composto si può ottenere tanto per azione del cloruro di fenildiazonio sul sale sodico dell'antranol come per azione della fenilidrazina sul dibromoantrone o anche sul monobromoantrone, venne ottenuto da Meyer e Zahn ([1]) sia per metiiazione del supposto ossiazocomposto, sia per azione della as-metilfenilidrazina sul dibromoantrone, ed essi dimostrarono in modo indubbio che esso è un N-metiletere. D'altra parte essi ritengono invece, che il fenilazoantranol (o benzolazoantranol), da cui questo etere deriva, contrariamente a quanto opinano Kaufler e Suchannek ([2]), i quali per i primi prepararono questo composto, rappresenti la forma enolica, cioè sia un vero ossiazocomposto della formola :

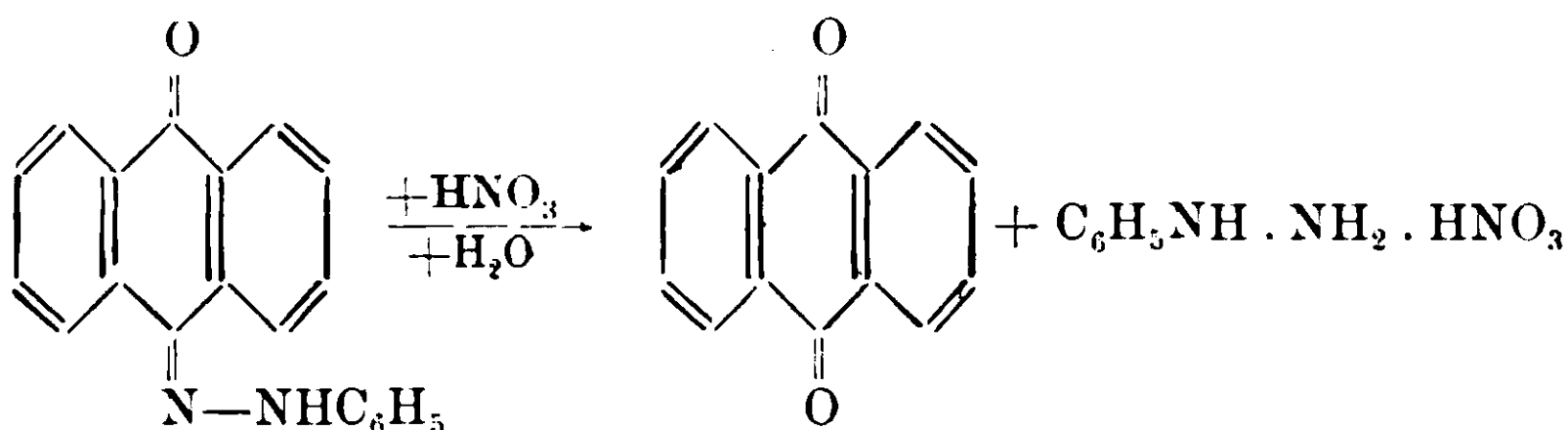
$$C_{14}H_8O \; (\text{con}) \; N{=}N.C_6H_5$$

e spiegano la formazione da esso dell'N-metiletere col meccanismo di addizione, non di sostituzione diretta dell'idrogeno (o del metallo

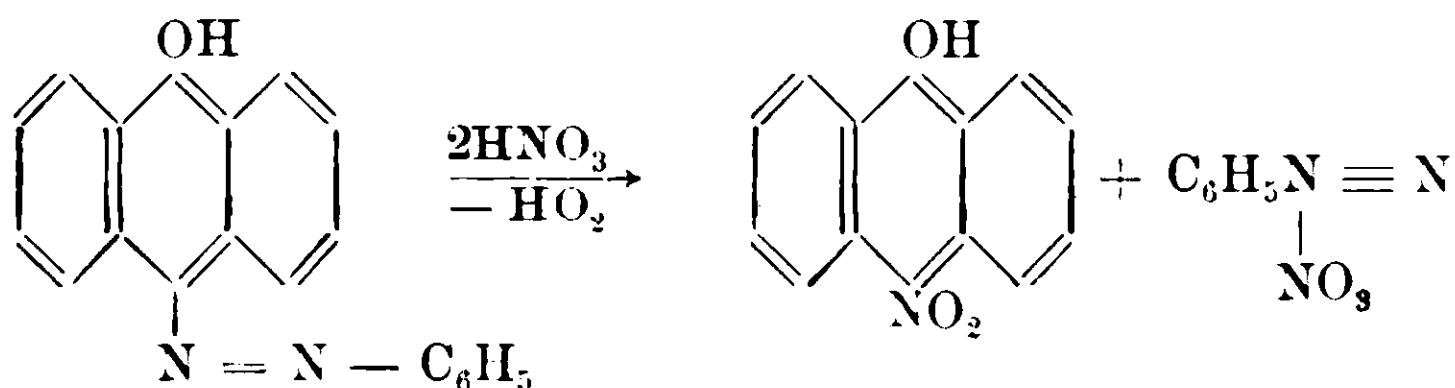
([1]) Loco citato.

([2]) B., *40,* 518 (1907).

del sale corrispondente) col metile, che ebbi già occasione di spiegare più sopra.

Il cosidetto benzolazoantranol, benchè fornisca un O-benzoilderivato (cioè corrispondente alla forma enolica) diverso da quello ottenuto per azione dell'as-benzoilfenilidrazina sul dibromoantrone (N-benzoilderivato corrispondente alla chetoforma), reagisce coll'acido nitrico sciolto in etere istantaneamente dando antrachinone e fenilidrazina, cioè prodotti di decomposizione analoghi a quelli del suo etere metilico (N-etere) secondo lo schema:

$$\underset{N-NHC_6H_5}{\overset{O}{C_{14}H_8}} \xrightarrow[+H_2O]{+HNO_3} \underset{O}{\overset{O}{C_{14}H_8}} + C_6H_5NH \, . \, NH_2 \, . \, HNO_3$$

La fenilidrazina così ottenuta viene poi ossidata in parte dall'acido nitrico in presenza dell'antrachinone in nitrato di fenildiazonio. Se il fenilazoantranol fosse un azoderivato invece che un fenilidrazone dell'antrachinone, la reazione con formazione di nitrato di fenildiazonio avrebbe dovuto essere accompagnato da formazione di nitroantranol secondo lo schema:

$$\underset{N = N - C_6H_5}{\overset{OH}{C_{14}H_8}} \xrightarrow[-HO_2]{2HNO_3} \underset{NO_2}{\overset{OH}{C_{14}H_8}} + \underset{NO_3}{C_6H_5N \equiv N}$$

La diazoscissione dei nitrati (che presuppone proprietà basiche nei chetoenoldesmotropi, che finora nel campo degli ossiazocomposti vennero soltanto riscontrate nella forma enolica, tali da render possibile l'esistenza in un primo tempo dei nitrati) non è certo una reazione che possa sfuggire all'obbiezione di una trasformazione tautomera (trasposizione intramolecolare con spostamento di un atomo di idrogeno e di un doppio legame) e come tale non può permetterci in modo assoluto di trarre conseguenze sulla costituzione del composto esaminato, ma d'altra parte risulta sperimentalmente dai numerosi casi esaminati in modo certo che tutti i cosidetti azo-

composti, cioè gli ossi- e gli amino- azocomposti, che contengono o reagiscono come se contenessero realmente l'azogruppo, azocomposti la cui attività di reazione, per quanto riguarda il nucleo aromatico che contengono, è fortemente aumentata dalla presenza dei gruppi OH, OR, NH_2, NR_2, ecc., non un sol caso eccettuato, presentano questa elegante reazione.

E' nota la tendenza degli ossiazocomposti aromatici ad assumere la forma enolica, che emerge tra l'altro nella trasformazione di alcuni N-acilderivati ottenuti dalla condensazione delle as-acilarilidrazine coi chinoni negli O-acilderivati corrispondenti ([1]) (acilderivati della forma enolica, cioè degli ossiazocomposti) e si deve ammettere ora che dai fatti sperimentali assodati la costituzione degli ossiazocomposti liberi sia la stessa degli eteri (forma enolica), dimodochè costituirebbe una notevole eccezione il fatto che un ossiazocomposto (fenilazoantranol: forma enolica) possedesse una costituzione diversa da quella dell'etere metilico della forma chetonica), ma pur limitandoci al caso del cosidetto fenilazoantranol (antrachinonfenilidrazone) è più semplice ammettere che questo composto, ottenuto tanto dalla fenilidrazina e dibromantrone, che per azione del cloruro di fenildiazonio sull'antranolato sodico, sia un chinonidrazone: perciò parla' oltre tutto, la facilità con cui viene scisso (idrolizzato) dalla soluzione eterea di acido nitrico analogamente al suo etere metilico, che è indubbiamente un N-metilderivato, in antrachinone e fenilidrazina. Questa reazione d'altronde avviene già, sebbene molto più lentamente, cogli acidi diluiti (abbastanza rapidamente coll'N-metiletere) ed è generale per tutti gli idrazoni che sono idrolizzati dagli acidi nell'idrazina e nel composto carbonilico corrispondenti, mentre non fu mai notata assolutamente cogli ossiazocomposti.

D'altra parte la copulazione del sale di diazonio coll'antranolato sodico è preceduta dalla formazione d'un prodotto intermedio labile in fiocchi gialli, come osservarono per primi Kaufler e Suchannek ([2]) che è probabilmente il sale di diazonio dell'antranol, ed è analogo ai casi osservati da Ponzio e da Dimroth ([3]) ammettere che questo

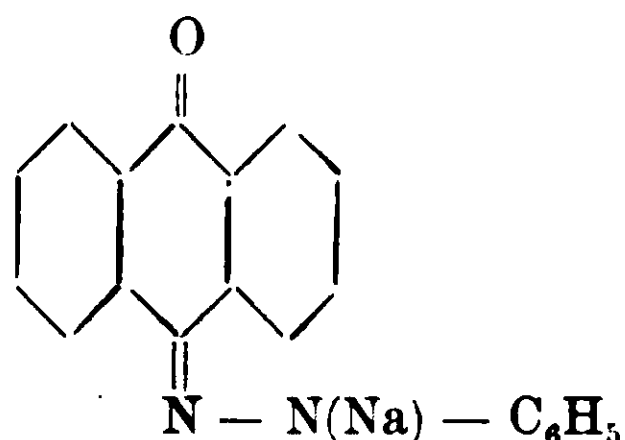
[1]) Prodotti di condensazione dell'1-2-naftochinone e del fenantrenchinone colle as-acilarilidrazine; vedi Anwers, A. *378*, 211 (1911).

([2]) Loco citato.

([3]) G. *38*, I, 509, 520 (1908); G. *39*, I. 555, 635, 661: II, 535 (1909); G. *42*, I, 525; II, 55 (1912); G *44*, I, 269 (1914); B. *40*, 2904, 4460 (1907); *41*, 4012 (1908).

composto intermedio si trasformi piuttosto in un idrazone che non in un azocomposto [1].

La soluzione di questo idrazone nell'idrato sodico alcoolico conterrà il sale sodico dell'antrachinonfenilidrazone della struttura

$$\overset{\displaystyle O}{\|}\ \text{(antrachinone)}\ \underset{\displaystyle N - N(Na) - C_6H_5}{\|}$$

contenente cioè l'atomo del metallo alcalino unito all'azoto, come Auwers [2] ammette per il sale sodico del cosidetto benzolazoacetilacetone $CH_3CO - C[= N - N(Na)C_6H_5] - COCH_3$; questo sale sodico dell'antrachinonfenilidrazone, reagendo col solfato di metile, darà luogo all'N-etere, col cloruro di benzoile forse pure all'N-acilderivato, che nelle condizioni speciali in cui avviene la benzoilazione potrà forse trasformarsi nell'O-acilderivato. Benchè Meyer e Zahn abbiano tentato invano di stabilire, con un procedimento analogo a quello che permise a Willstätter e Veraguth [3] di trasformare l'N-benzoilderivato del chinonfenilidrazone nell'O-benzoilderivato del tautomero ossiazobenzol, la possibilità di trasformazione dell'N-benzoilderivato in O-derivato, non si può *a priori* escludere che tale trasformazione non possa avvenire per altra via.

L'O-benzoilderivato del fenilazoantranol è, come fanno notare Meyer e Zahn, di color rosso cupo con riflessi metallici: *il suo colore è più intenso che quello del presupposto ossiazocomposto* [4]. Ora è noto che la sostituzione dell'idrogeno ossidrilico negli ossiazocomposti col benzoile ha per effetto di diminuire notevolmente la colorazione di questi, tanto che gli O-benzoilderivati sono talora soltanto gialli o di color giallo-arancio, mentri i corrispondenti ossiazocomposti sono intensamente colorati in rosso o in rosso-granato. Il fatto che la presenza del gruppo benzoile legato all'ossigeno è causa di

(1) Non avverrebbe insomma in questo caso una vera copulazione con formazione di un ossiazocomposto, ma invece si produrrebbe in un primo tempo un sale di diazonio che per trasposizione intramolecolare darebbe luogo all'idrazone.

(2) A. *378*, 251 (1911).

(3) B. *40*, 1432 (1907).

(4) A. *396*, 161 (1913).

un aumento notevole nell'intensità della colorazione si spiega soltanto coll'ammettere nella benzoilazione il passaggio dalla chetoforma all'azoforma, a conferma dunque che mentre la forma azoica spetta al benzoilderivato, il composto di partenza (antrachinonfenilidrazone) va considerato come un chinonidrazone.

L'assenza di proprietà basiche spiccate nell'antrachinonfenilidrazone e nel suo etere metilico, la facilità colla quale questi composti anche alla temperatura ordinaria forniscono antrachinone, il fatto che alcune reazioni cosidette enoliche, per es. quella coll'acqna di bromo (colla quale si forma, per ossidazione della fenilidrazina prodottasi in un primo tempo bromuro (o perbromuro) di fenildiazonio e dibromantrone) sono date dalie arilidrazine e probabilmente anche dagli idrazoni e perciò in questo caso esse non possono venir attribuite alla presenza dell'aggruppamento enolico, la mancanza assoluta della reazione di diazoscissione caratteristica degli azocomposti (reazione, che non ha il carattere di un'ossidazione, ma bensì di reazione in cui un gruppo (NO_2) ne sposta un altro (azogruppo) [verdrängungsreaktion]), tutte queste ragioni mi fanno considerare il composto ottenuto per azione della fenilidrazina sui derivati dell'antrachinone, e dei sali di diazonio sull'antranol, come il fenilidrazone dell'antrachinoue, cioè la forma chetonica dei due desmotropi possibili, ascrivendo all'O-benzoilderivato soltanto la forma enolica azoica.

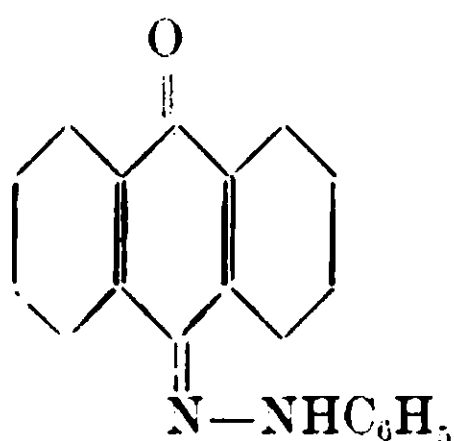
Benchè al Meyer spetti il merito grande di avere nella serie antracenica dimostrata l'esistenza in alcuni casi molto interessanti di entrambi i cheto-enoldesmotropi riducendo al caso di semplice isomeria [1] la tautomeria di parecchi derivati antracenici, mi permetto di dissentire da lui per quanto riguarda il caso del cosidetto benzolazoantranol in particolare e in generale il campo degli ossiazocomposti, poichè, se è vero che gli ossiazocomposti liberi, per cui viene ora generalmente ammessa la forma enolica, possono per la mobilità dell'atomo di idrogeno essere considerati in sommo grado come un gruppo di sostanze tautomere, e gli eteri per la minor monor mobilità dell'alchile rispetto all'atomo di idrogeno debbono più

[1] E' noto che quando si riescono ad isolare le due forme di un composto tautomero, il caso va allora compreso nel campo deil'isomeria di struttura, ma di un'isomeria caratterizzata dalla straordinaria facilitá colla quale i due isomeri scambievolmente possono venir trasformati l'uno nell'altro (Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischeu Chemie, I, 120 (1907).

tenacemente conservare l'azoforma (forma enolica), si deve con tutta probabilità ammettere per entrambe queste serie di corpi la stessa struttura, per cui l'alchilazione nel campo degli ossiazocomposti, se non può fornire in modo assoluto, da quanto è stato detto prima, la chiave della costituzione di queste sostanze, deve però venir tenuta in gran conto, presentando gli ossiazocomposti e i loro eteri in tutti i casi numerosi esaminati finora senza eccezione quella caratteristica reazione degli azocorpi che è la diazoscissione.

Antrachinanfenilidrazone..

O

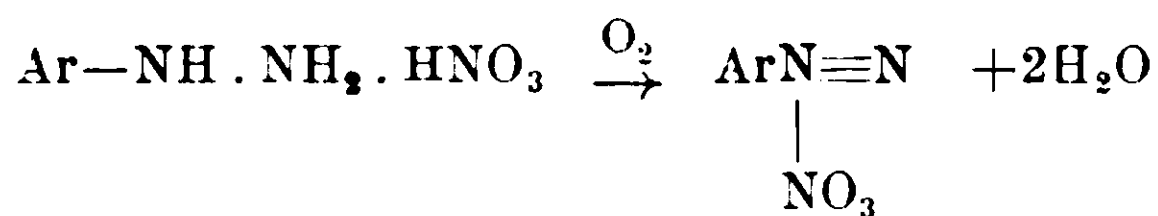
$N-NHC_6H_5$

Preparai questo composto con ottimo rendimento col metodo di Kaufler e Suchannek [1] facendo agire il cloruro di fenildiazonio sul sale potassico deil'antranol. Cristallizzato da una miscela di cloroformio e alcool si presentava in aghetti di color rosso, fusibili a 182-183°.

Per azione dell'acido nitrico (D=1,48) sciolto in etere, l'antrachinonfenilidrazone si decompone sempre in antrachinone e fenilidrazina: a seconda però delle condizioni in cui si opera, quest'ultima viene più o meno completamente ossidata in nitrato di fenildiazonio. In soluzione eterea e con buon raffreddamento in miscuglio frigorifero operando con piccole quantità di fenilidrazone (1 gr., ad esempio) si riesce a sottrarre quasi completamente l'idrazina dall'ossidazione dell'acido nitrico, tanto che si forma una quantità così piccola di sale di diazonio che si ottiene soltanto colorazione e non precipitato colla soluzione di β-naftol alcalina.

Se si trattano con acido nitrico quantità più grandi di composto e non si ha estrema cura nel mantenere la temperatura al disotto di —10°, allora le quantità di nitrato di fenildiazonio prodottesi vanno aumentando. Sciogliendo poi l'antrachinonfenilidrazone in cloroformio e facendo agire sulla soluzione cloroformica l'acido nitrico 1,48 sciolto in etere (soluzione a circa il 50 % di HNO_3), allora

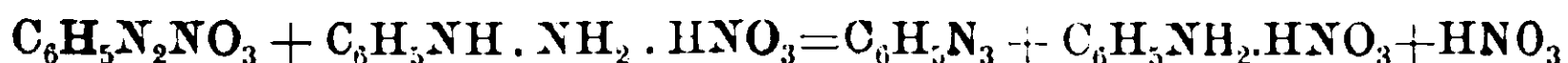
(1) B. 40, 518 (1907).

la quantità di nitrato di fenildiazonio che si torma è circa la metà di quella corrispondente alla quantità teorica di fenilidrazina che dovrebbe prodursi per idrolisi. In tutti i casi si forma poi una base estremamente autoossidabile che riduce il liquido di Fehling svolgendo azoto e il cui cloridrato è solubilissimo nell'acido cloridrico concentrato. La soluzione cloridrica si colora in breve in rosso-violetto intenso. Non potei per ora caratterizzare tale base, data la sua instabilità (1). Che realmente il nitrato di fenilidrazina possa venir ossidato a nitrato di fenildiazonio in determinate condizioni in presenza di antrachinone è risultato da prove sperimentali eseguite, dalle quali posso arguire che in presenza di quantità sufficienti di antrachinone (pare che senza di esso la reazione non avvenga) è possibile passare dai nitrati delle arilidrazine ai nitrati di arildiazonio secondo lo schema:

$$Ar-NH.NH_2.HNO_3 \xrightarrow{O_2} \underset{\displaystyle NO_3}{ArN{\equiv}N} + 2H_2O$$

I. Gr. 1 di antrachinonfenilidrazone sospesi in 10 cc. di etere vennero trattati dopo accurato raffreddamento in miscuglio frigorifero con 20 cc. di soluzione eterea di acido nitrico 1,48 al 50 % raffreddando energicamente. Dopo pochi minuti avviene istantaneamente la reazione che è accompagnata da sviluppo di pochissimo gas. Si diluisce fortemente con etere ben raffreddato, si agita bene e si filtra: la porzione insolubile è costituita esclusivamente da antrachinone (gr. 0,6) che cristallizzato dall'acido acetico fonde già a 282-283°.

Trattando can acqua il precipitato insolubile in etere, si ottiene una soluzione che con soluzione alcalina di β-naftol dà appena colorazione rossa (traccie piccolissime di nitrato di fenildiazonio). Il filtrato etereo contiene, assieme a piccole quantità di antrachinone, i nitrati di fenilidrazone in piccola quantità e di una base instabile che si colora intensamente all'aria, che riduce il liquido di Fehling svolgendo azoto, base che non si potè purificare appunto per la sua instabilità.

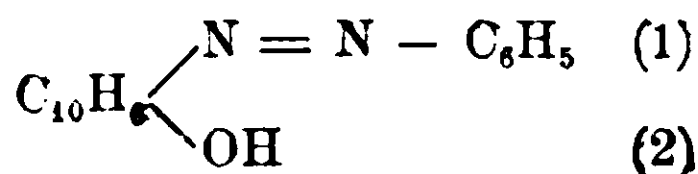
(1) Si notò pure la presenza della diazobenzolimide, riconoscibile facilmente all'odore. Questa si produsse molto probabilmente per la seguente reazione:

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5NH.NH_2.HNO_3 = C_6H_5N_3 + C_6H_5NH_2.HNO_3 + HNO_3$$

II. 2 gr. di antrachinonfenilidrazone sospeso in 20 cc. di etere vennero trattati raffreddando energicamente in miscuglio con 40 cc. di soluzione eterea di acido nitrico al 50 %: si ottennero nella porzione insolubile in etere soltanto traccie di nitrato di fenildiazonio e gr. 1,1 di antrachinone (teoria gr. 1,4): il liquido etereo acido venne trattato con acqua, e l'estratto acquoso neutralizzato con idrato sodico al 30 % venne esaurito con etere: l'estratto etereo lasciò alla distillazione un residuo che accanto alla fenilidrazina (caratterizzata preparandone il derivato dell'aldeide benzoica P. F. 155-156°), conteneva una base energica che non reagiva coll'aldeide benzoica e che per le sue proprietà si dimostrava identica a quella isolata nella prova precedente.

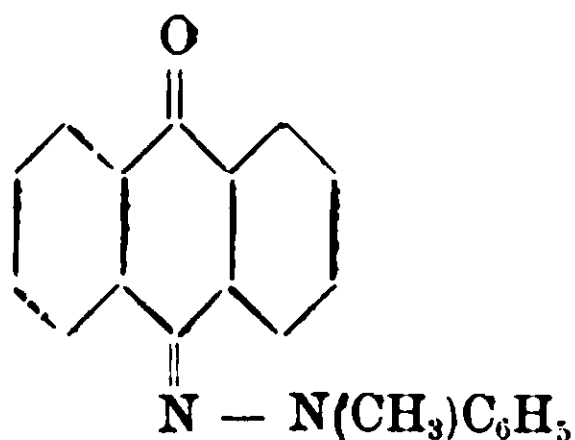
III. 4 gr. di antrachinonfenilidrazone trattato con soluzione eterea di acido nitrico come nelle prove precedenti diedero gr. 2,3 di antrachinone, nitrato di fenildiazonio in quantità più forte proporzionalmente e la stessa base riscontrata nei saggi precedenti accanto a un po' di fenilidrazina.

IV. 5 gr. di antrachinonfenilidrazone si sciolgono in 120 cc. di cloroformio e la soluzione ben raffreddata si tratta con 60 cc. di etere contenti il 50 % di HNO_3 (O = 1,48): incomincia subito la cristallizzazione dell'antrachinone (gr. 3,2 teoria gr. 3,5) che è completa dopo pochi minuti e si sviluppano soltanto piccole quantità di gas. Sul filtro, assieme all'antrachinone, si riscontra una quantità abbondante di nitrato di fenildiazonio, poichè infatti da esso copulato con soluzione alcalina di β-naftol si ottengono gr. 2,1 di fenilazoβnaftol. Il filtrato etereo contiene soltanto piccole quantità di fenilidrazina e dell'altra base già riscontrata nei saggi precedenti e tenui quantità di antrachinone.

V. Gr. 1,81 di fenilidrazina e gr. 3,49 di antrachinone sciolti in 120 cc. di cloroformio vennero trattati con 60 cc. di soluzione eterea di acido nitrico (1,48) al 50 % e si lasciò la prova in acqua tiepida per circa mezz'ora: si svolsero piccole quantità di gas, e diluendo con etere si ottenne un precipitato che, raccolto, venne trattato con acqua: la soluzione acquosa diede un precipitato rosso con soluzione alcalina di β-naftol, che cristallizzato dall'alcool, fornì aghi di color rosso-vivo, fusibili a 132-133°, era cioè costituito da fenilazoβ-naftol,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} N = N - C_6H_5 & (1) \\ OH & (2) \end{cases}$$

Nelle stesse condizioni, ma senza la presenza deil'antrachinone, non si ottennero nemmeno traccie di nitrato di fenildiazonio.

Etere metilico dell'antrachinonfenilidrazone

$$N - N(CH_3)C_6H_5$$

L'etere metilico si ottiene per azione del solfato di metile sulla soluzione dell'antrachinonfenilidrazone in soda caustica al 30 % ottenuta aggiungendo pochi cc. di alcool etilico. Cristallizzato dall'alcool metilico e poi dall'alcool assoluto, è costituito da cristalli prismatici lucenti di color rosso vivo, fusibili a 147-148° secondo i dati Meyer e Zabn [1].

Se si tratta una soluzione eterea dell'etere metilico con soluzione eterea di acido nitrico 1,48 al 50 % in eccesso e si lascia a sè per poco tempo a temperatura ordinaria, si separa una sostanza cristallizzata in lunghi aghi, che raccolta e ricristallizzata dall'acido acetico glaciale si caratterizza per antrachinone per le reazioni a cui dà luogo (riduzione con polvere di zinco e idrato sodico) e per il punto di fusione 248-285°.

Una prova eseguita con una miscela della sostanza e di antrachinone puro fonde a 283-284°.

Il liquido filtrato contenente un forte eccesso di acido nitrico viene trattato con acqua, la quale scioglie l'acido nitrico in eccesso e le sostanze basiche presenti nella soluzione eterea: infatti neutralizzando la soluzione acquosa acida con idrato sodico al 30 % ed estraendo con etere, dopo distillazione del solvente, si ottiene una miscela di basi, da cui si riesce a separare della metilfenilidrazina asimmetrica che viene caratterizzata preparandone il composto coll'aldeide benzoica $C_6H_5CH = N - N(CH_3)C_6H_5$, fusibile secondo i dati che si trovano nella letteratura a 102-103°.

[1] A. *396*, 164, 165 (1913).

Nell'azione della soluzione eterea di acido nitrico sull'etere metilico deil'antrachinonfenilidrazone non si forma neppure traccia di nitrato di fenildiazonio. e ciò si comprende agevolmente, poichè non è possibile l'ossidazione del nitrato di metilfenilidrazina in nitrato di fenildiazonio: perciò occorrerebbe una primaria eliminazione del gruppo CH_3 che aderisce invece formente all'azoto.

Se si tratta l'etere metilico dell'antrachinonfenilidrazone con acido nitrico sciolto in etere in eccesso, ma si ha cura di raffreddare fortemente, si nota dopo minuti separazione di una sostanza cristallina di color giallo-rosso: il liquido etereo si decolora gradatamente senza che avvenga sviluppo di gas e si passa da un color rosso-vivo intenso a un colore giallo-rossastro pallido. Non si forma neppure in questo caso nitrato di fenildiazonio.

La sostanza cristallina separatasi, pressochè insolubile in alcool e in etere freddi, si tratta con cloroformio che la scioglie abbondantemente a caldo: la soluzione, per aggiunta di alcool lascia cristallizzare un composto in fogliette di color rosso-arancio con riflesso dorato, fusibili a 240-241° con decomposizione, che costituiscono probabimente un monoderivato dell'etere metilico.

Gr. 0,1176 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto ($H_0 = 279,411$ $t = 13^0$), ossia gr. 0,013678.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{15}N_3O_3$: azoto 11,76; trovato: 11,63.

Solubile nel cloroformio, si scioglie pochissimo nell'alcool bollente; è discretamente solubile specialmente a caldo in acido acetico e benzolo, pressochè insolubile in ligroina. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso-bruna e pare che per diluizione della soluzione riprecipiti inalterato. È insolubile negli idrati alcalini anche in presenza di alcool etilico o di acetone, il che conferma che si tratti di un derivato dell'etere e non deil'antrachinonfenilidrazone, il quale, come è noto, è solubile facimente nelle soluzioni degli idrati alcalini alcooliche o acetoniche con intensa colorazione bleu-violetta.

La sostanza fusibile a 240-241°, scaldata lungamente all'ebollizione con acido cloridrico concentrato e un po' di alcool, viene idrolizzata completamente in antrachinone fusibile, dopo cristallizzazione dell'acido acetico, a 283-285° e in una sostanza basica che si ottiene filtrando il liquido acido bollente dall'antrachinone e trattando il filtrato con ammoniaca. La base, così liberata dal cloridrato, cristallizza

in aghi gialli ben sviluppati: raccolta e ricristallizzata dall'alcool, forma aghi prismatici lucenti e trasparenti di color giallo, fusibili a 142°, i quali però diventano dopo poche ore opachi in seguito probabilmente ad un cambiamento di forma che subiscono e che si manifesta anche nell'oscurità e in contatto delle acque madri alcooliche, da cui i cristalli provengono.

La base riduce a freddo il liquido di Fehling e il nitrato di argento ammoniacale, ha il comportamento di un'idrazina e specialmente di una nitrofenilidrazina: si tratta probabilmente di una nitrofenilmetilidrazina asimmetrica $NO_2 - C_6H_4 - N(CH_3) - NH_2$, come è provato anche dall'analisi.

Gr. 0,1131 di sostanza diedero cc. 25,1 di azoto ($H_0 = 732{,}748$ $t = 16°$), ossia gr. 0,028387.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_9N_3O_2$: azoto 25,14; trovato: 25,09.

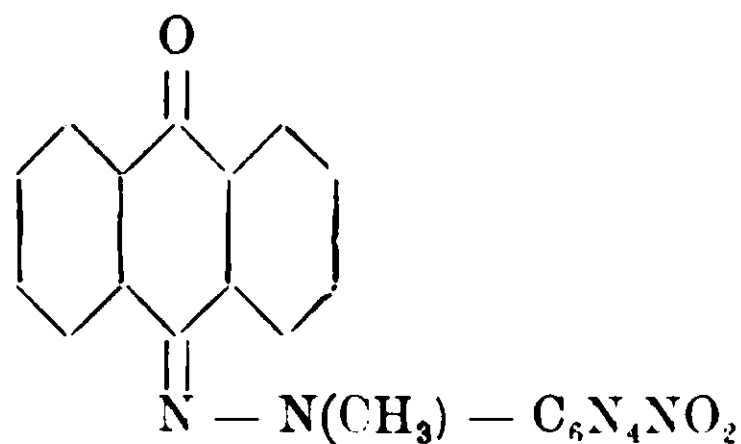
Data la piccola quantità di sostanza, non ho potuto determinare la posizione del nitrogruppo, che si sarebbe potuta stabilire facilmente per riduzione; dal derivato della fenilendiamina ottenuto sarebbe immediatamente risultata la costituzione della nitrofenilmetilidrazina non ancora nota e che, dato il punto di fusione relativamente elevato, può, credo senza errare, venir considerata come la p-nitrofenilmetilidrazina asimmetrica

$$C_6H_4 \begin{cases} (1)N(CH_3) - NH_2 \\ (4)NO_2 \end{cases}$$

L'idrolisi del nitroderivato dell'etere metilico dell'antrachinonfenilidrazone in antrachinone e nitrofenilmetilidrazina dimostra in esso indubbiamente la presenza del nitrogruppo nel nucleo benzenico e non nell'antracenico, per cui possiamo al nitroderivato fusibile a 240-241° attribuire la costituzione

O

‖

$N - N(CH_3) - C_6N_4NO_2$

La formazione di questo composto contenente il gruppo NO_2 nel nucleo aromatico per azione dell'acido nitrico sull'etere metilico del-

l'antracbinonfenilidrazone è una nuova prova della maggior resistenza che in generale gli aggruppamenti chinonici presentano all'azione dell'acido nitrico rispetto al nucleo aromatico.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Sulla trasformazione dei nitrati delle arilidrazine $ArNH . NH_2 . HNO_3$ in nitrati di arildiazonio $Ar - N \equiv N$ (| NO_3) per azione dell'acido nitrico.

Nota di G. CHARRIER.

(Giunta il 21 aprile 1915).

Studiando l'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sull'antrachinonfenilidrazone ([1]) ebbi occasione di constatare che il nitrato di fenilidrazina, che si otteneva da questo composto in una primaria idrolisi (assieme ad antrachinone) veniva a seconda delie condizioni a trasformarsi, in quantità più o meno rilevanti, in nitrato di fenildiazonio. Dimostrai che questa reazione può avvenire trattando nelle stesse condizioni quantità proporzionali ai pesi molecolari di fenilidrazina e di antrachinone collo stesso volume di soluzione eterea di acido nitrico, poichè ottenni sempre in tutte le prove quantità più o meno grandi di nitrato di fenildiazonio, mentre credetti di poter escludere, da alcune prove preliminari eseguite, che la trasformazione potesse avvenire senza la presenza del chinone. Più tardi ripetendo la prove sull'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sui nitrati di alcune arilidrazine, potei convincermi che anche in questo caso (escludendo cioè il chinone) si formano piccole quantità di nitrati di arildiazonio, ma che la reazione in assenza di antrachinono avviene in modo affatto diverso.

Volli perciò studiare l'influenza che la presenza dell'antrachinone esercitava sulla reazione dell'acido nitrico coi nitrati delle arilidrazine n generale, e decidere se si trattava semplicemente di una accele-

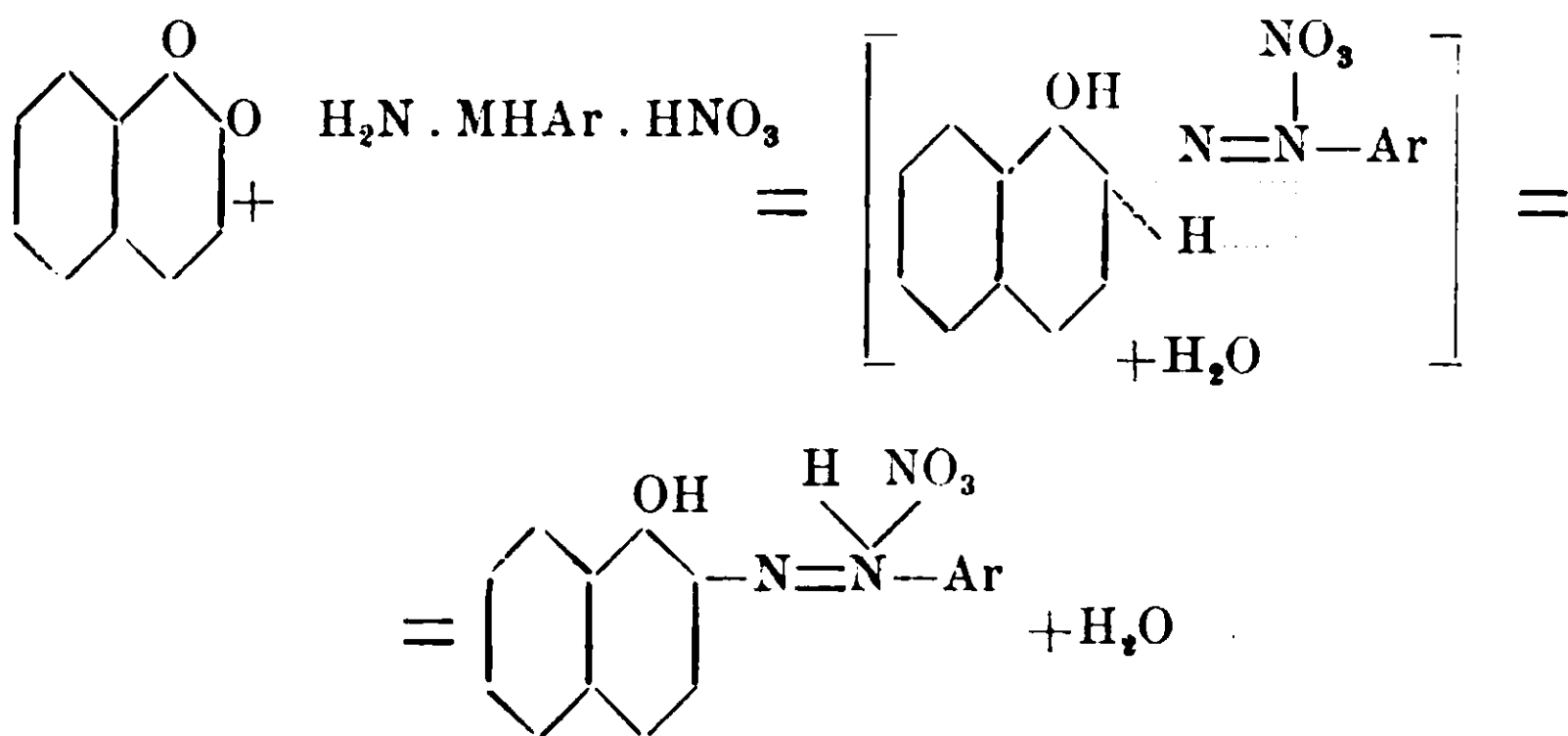
([1]) « Atti della R. Acc. delle Scienze di Torino », Vol. 50, Disp. 9,

razione della reazione, cioè di un'azione catalitica, riottenendosi in gran parte l'antrachinone inalterato.

Cercai inoltre di stabiltre l'attività di altri chinoni in questa reazione e sperimentai ancora, con quantità equimolecolari, l'azione del p. benzochinone, del timochinone, del 1–2–naftochinone, del fenantrenchlnone e deil'acenaftenchinone sul nitrato di fenilidrazina e sui nitrati di o-, m-, e p–tolilidrazina, di as-m-xililidrazina, di s-pseudo-cumilidrazina e di p-anisil- e p-fenetilidrazina.

Tali ricerche, secondo me, presentavano una speciale importanza, poichè si trattava di stabilire se in questa reazione (in cui agiva il chinone) la formazione del nitrato di arildiazonio era collegata al fenomeno della diazoscissione, cioè se si poteva ammettere prima per azione del chinone sull'arilidrazina un'ossidazione di questa in nitrato di diazonio, accompagnata da una contemporanea riduzione del chinone a fenol e quindi, secondo lo schema già alrove proposto (1), la formazione del nitrato dell'ossiazocomposto

$$C_{10}H_6\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2N\,.\,MHAr\,.\,HNO_3 = \left[C_{10}H_6 \begin{matrix} OH \quad NO_3 \\ \quad\ \ | \\ N{=}N{-}Ar \\ H \end{matrix} \right] + H_2O =$$

$$= C_{10}H_5(OH){-}N{=}\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\vee}{N}}{-}Ar + H_2O$$

il quale poi subendo la diazoscissione avrebbe potuto facilmente dar luogo al nitrato di arildiazonio.

Dei chinoni scelti per le esperienze, il p-benzochinone, mentre ossida la fenilidrazina con sviluppo di azoto e le alchilfenilidrazine asimmetriche in tetrazoni, reagisce coll'o-nitro- e colla o-p dinitrofenilidrazina con formazione di p-ossiazocomposti, il timochinone (o meglio un suo polimero, il politimochinone) dà colle arilidrazine arilidrazoni, il β-naftochinone, e il fenantrenchinone tormano o-ossiazo-composti; per quanto riguarda l'antrachinone e l'acenaftenchinone, il primo non rea-

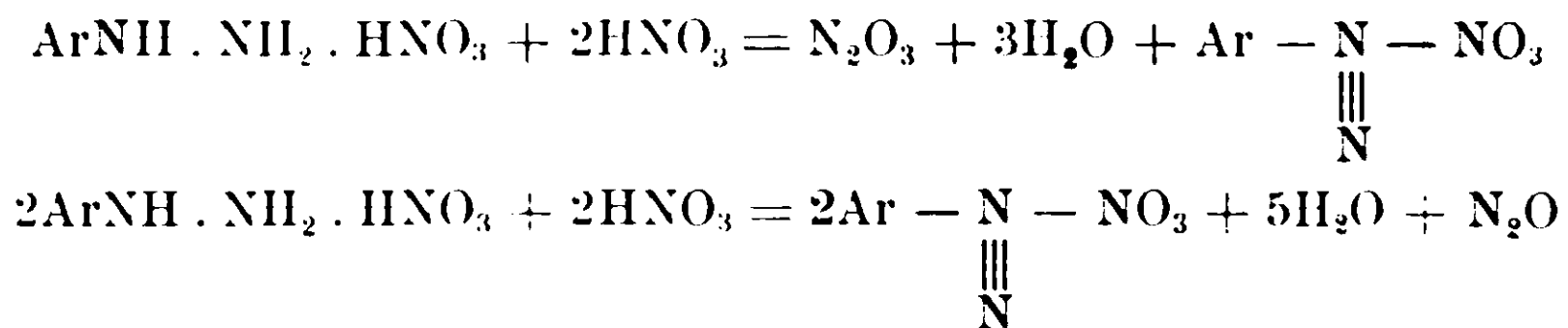
(1) G. *44*, II, 516 (1914).

gisce colla fenilidrazina, ma di esso sono noti, preparati per via indiretta, alcuni arilidrazoni e il secondo forma colle arilidrazine arilidrazoni come è noto dai lavori di Auwers [1] e come risulta confermato da nuove ricerche in corso in questo laboratorio.

La trasformazione dei nitrati delle arilidrazine in nitrati di arildiazonio per azione della soluzione eterea di acido nitrico avviene indubbiamente in modo affatto diverso se si opera in presenza o in assenza di chinoni. Nel primo caso talora agisce il chinone trasformando in buona parte il nitrato della idrazina il nitrato di diazonio, talora pare che impedisca l'azione dell'acido nitrico che si manifesta senza il chinone (catalisi negativa), ma sempre si svolgono solamente tracce riconoscibili soltanto coi reattivi di vapori nitrosi, nel secondo caso, cioè escludendo i chinoni, la reazione energica è accompagnata da vivo sviluppo di vapori rossi e di gas (azoto e protossido di azoto) e si può spiegare molto facilmente come una semplice ossidazione esercitata dall'acido nitrico e dai vapori nitrosi sul nitrato dell'arilidrazina.

Il fatto che l'acido nitrico o i suoi prodotti di decomposizione (anidride nitrosa, ipoazotide) possano ossidare i nitrati delle arilidrazine in nitrati di arildiazonio non presenta nulla di strano, quando si pensi che l'ossido di mercurio e gli alogeni producono in condizioni determinate la trasformazione delle arilidrazine in sali di diazonio [2]; tale ossidazione potrebbe avvenire tra l'altro secondo gli schemi

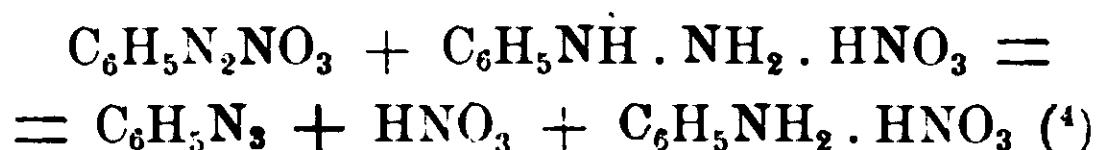
$$ArNH \, . \, NH_2 \, . \, HNO_3 + 2HNO_3 = N_2O_3 + 3H_2O + Ar - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - NO_3$$

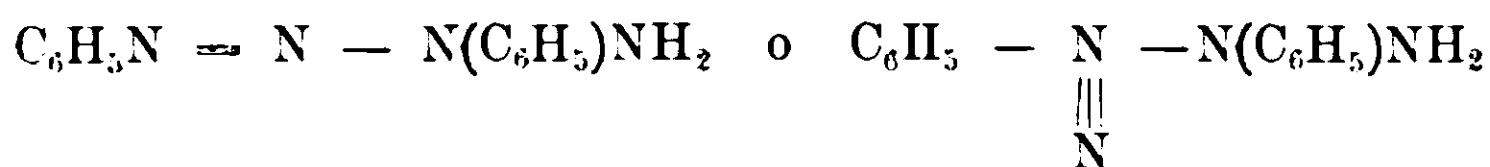
$$2ArNH \, . \, NH_2 \, . \, HNO_3 + 2HNO_3 = 2Ar - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - NO_3 + 5H_2O + N_2O$$

e l'anidride nitrosa potrebbe poi ancora ulteriormente ossidare il nitrato di arilidrazina presente, poichè è noto che l'acido nitroso e i nitriti alchilici (nitrito di etile, nitrito di isoamile) reagiscono facilmente con alcuni derivati delle arilidrazine, sulle acilarilidrazine sim-

(1) A. *378*. 244 (1911).
(2) E. Fischer, A. *199*, 320 (1879); « Journ. Chem Soc. » *93*, 852 (1908).

metriche [1] e sugli arìlidrazoni delle aldeidi, in quest'ultimo caso con formazione, come osservò Bamberger, di piccole quantità di nitrato di diazoni [2].

Si doveva inoltre tener presente la capacità di reazione delle arilidrazine çoi sali di diazonio, poichè in soluzione acida questi corpi possono formare, p. es., il nitrato di fenildiazonio e il nitrato di fenildrazina, anilina (nitrato) e diazobenzolimide [3]

$$C_6H_5N_2NO_3 + C_6H_5NH . NH_2 . HNO_3 =$$
$$= C_6H_5N_3 + HNO_3 + C_6H_5NH_2 . HNO_3 \text{ (4)}$$

o d'altra parte possono reagire producendo i cosidetti derivati buzilenici [5].

$$C_6H_5N = N - N(C_6H_5)NH_2 \quad \text{o} \quad C_6H_5 - \underset{\underset{N}{|||}}{N} - N(C_6H_5)NH_2$$

In presenza dei chinoni l'azione dell'acido nitrico sui nitrati delle arilidrazine, avviene, come ho già detto, pressochè senza sviluppo gassoso: per alcuni chinoni, come il β-nattochinone e il timochinone, è pressapoco quantitativa, e si dimostra che deve essere prodotta dalla primaria formazione nel nitrato dell'ossiazocomposto corrispondente, il quale per diazoscissione fornisce il nitrato del diazonio, poichè accanto a questo si riscontra il prodotto normale della diazoscissione, cioè il nitrofenol corrispondente.

Per l'antrachinone, la cui azione sulla reazione è relativamente piccola non si potè riscontrare il nitroantranol, nè ciò può colpire, quando si pensi che gli arilidrazoni deil'antrachinone si scindono sotto l'azione dell'acido nitrico in antrachinone e arilidrazine, le quali possono in queste condizioni venir facilmente trasformate in piccola quantità specialmente a temperatura poco superiore all'ordinaria, in nitrati di arildiazonio. Il p-benzochinone, il fenantrenchinone e l'acenaftenchinone esercitano un'attività negativa sull'azione dell'acido nitrico

(1) Ponzio e Charrier, G. *39*. I, 596 (1909)

(2) Minunni, G. *22*. II. 228 (1892); *26*. I, 448 (1896); *27*. II, 291 (1897); Pechmann, B. *26*. 1046 (1893); Bamberger e Grob, B. *34*. 2017 (1901); Bamberger e Ponsel, B. *36*, 62,347 (1903).

(3) E. Fischer, A. *190*, 94, 161 (1877); Wohl, B. *26*. 1587 (1893).

(4) Il nitrato di anilina così prodottosi potrebbe reagire coll'acido nitroso ricostituendo il nitrato di fenildiazonio.

(5) E. Fischer, A. *199*, 306 (1879); Wohl, B. *26*. 1587 (1893); Bamberger, B, *28*. 840 (1895).

sulle arilidrazine, cioè ne impediscono la trasformazione in nitrati di arildiazonio, che avverrebbe per ossidazione diretta senza la loro presenza.

Salvo questo caso di azione catalitica negativa, non credo che si possa parlare di vera azione catalitica nel caso dell'antrachinone, poichè benchè questo si trovi inalterato alla fine della reazione, e la sua attività sia probabilmente da ascriversi alla formazione dell'antrachinon-arilidrazone. che subendo in presenza dell'acido nitrico l'idrolisi dà luogo all'arilidrazina che all'atto della formazione è più facilmente trasformata in nitrato di arildiazonio dall'acido nitrico (ciò del resto avviene in piccola quantità, per cui forse i prodotti di riduzione dell'acido nitrico non sono gran che constatabili sotto forma di vapori rossi), pure è necessaria una quantità pressochè equimolecolare di antrachinone rispetto al nitrato di arilidrazina perchè avvenga in modo sensibile la reazione e piccole quantità sono senza azione, perchè non impediscono che l'azione dell'acido nitrico si manifesti in modo violento, come avviene quando si esclude la presenza dei chinoni.

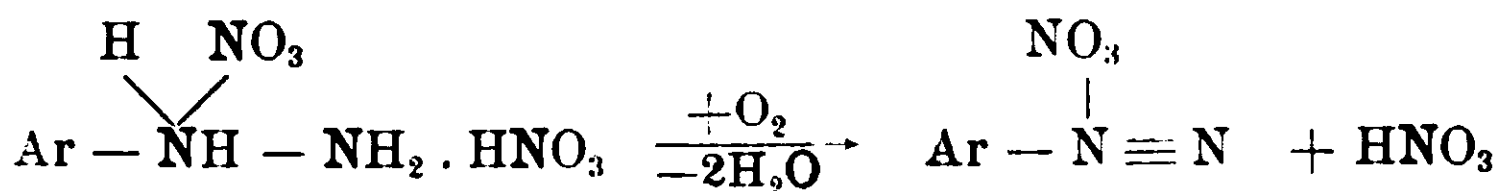
Si potrebbe pure pensare nel caso dell'antrachinone a una ossidazione prodotta sul nitrato della arilidrazina dal chinone stesso, che verrebbe ridotto ad idrochinone, il quale a sua volta sarebbe poi facilmente riossidato a chinone.

L'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sui nitrati delle arilidrazine e β-naftochinone e timochinone, con primaria formazione dei nitrati dei 2-arilazo-1 naftoli e dei 6-arilazotimoli, come ne fa fede il contemporaneo prodursi nella reazione del 2-nitro-1naftol e del 6-nitrotimol mentre è una nuova conferma della teoria sul meccanismo della copulazione che ammette la formazione intermedia del sale dell'ossiazocomposto, teoria fondata sul fenomeno della diazoscissione, e ampiamente altrove già discussa [1], ci può permettere di considerare come possibile la formazione di ossiazocomposti dai chinoni e arilidrazine, non già come si ammetteva per trasposizione intramolecolare del chinonidrazone formatosi in un primo tempo, ma per ossidazione del sale della arilidrazina in sale di diazonio prodotta dal chinone, che vien così ridotto a fenol, e copulazione del sale di diazonio col fenol con produzione intermedia del sale dell'ossiazo-

(1) G. *43*, II, 148 (1913): *44*, II, 503 (1914).

composto, secondo lo schema altrove proposto [1] e già citato in questa nota.

Tentai di ottenere dalle arilidrazine che in alcuni casi possono funzionare da basi biacide (fluoridrato di fenilidrazina $C_6H_5NH.NH_2.2HF$) nitrati con due molecole di acido nitrico, ma non potei isolare tali composti quantunque se ne possa ammettere l'esistenza in soluzione in presenza di eccesso di acido nitrico: sia che il nitrato dell'arilidrazina possa assumere la struttura $\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{ArNH}} - NH_2$ o si consideri il binitrato $\overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{ArNH}} - \overset{NO_3}{\overset{\diagup}{NH_3}}$ la trasformazione di questi nitrati di arilidrazonio in nitrati di arildiazonio può venir rappresentata generalmente così:

$$Ar - \overset{H\ \ NO_3}{\overset{\diagdown\diagup}{NH}} - NH_2 \, . \, HNO_3 \xrightarrow[-2H_2O]{+O_2} Ar - \overset{NO_3}{\overset{|}{N}} \equiv N \ + HNO_3$$

Durante queste ricerche ebbi occasione di preparare parecchi nitrati di arilidrazine non ancora noti e potei convincermi che, contrariamente a quanto risulta dalla letteratura, sono in generale sostanze molto stabili che si possono in piccola quantità fondere inalterate e ricristallizzano per raffreddamento: la loro decomposizione per azione del calore avviene lentamente con sviluppo gassoso nel maggior numero dei casi a temperatura superiore di parecchi gradi al loro punto di fusione. I nitrati delle arilidrazine riscaldati lentamente si contraggono di volume talora molti gradi prima della loro fusione in un liquido incoloro. Sono solubilissimi nell'acqua e nell'alcool a 95° e cristallizzano bene dall'alcool assoluto. Contengono tutti per una molecola di base una molecola di acido nitrico.

Azione dell'acido nitrico 1,48 in soluzione eterea-cloroformica sui nitrati delle arilidrazine.

Gr. 2,16 di fenilidrazina ($^2/_{100}$ di grammomolecola) vennero sciolti in 120 cc. di cloroformio secco e con buon raffreddamento si aggiunse a poco a poco una soluzione eterea di acido nitrico (D = 1,48), pre-

[1] G. *44*. II, 516 (1914).

parata aggiungendo a 40 cc. di etere secco 20 cc. di acido nitrico. Collegato il pallone a un refrigerante ascendente si scaldò su bagnomaria. Il nitrato di fenilidrazina dapprima separatosi passò quasi completamente in soluzione, e appena il liquido incominciò a bollire si svilupparono abbondantemente vapori rossi. Cessato il riscaldamento, la reazione continuò: dopo raffreddamento si diluì fortemente con etere e si agitò la soluzione eterea con acqua.

La soluzione acquosa, neutralizzata, trattata con soluzione alcalina di β-naftol, diede un precipitato rosso, che venne agevolmente caratterizzato per fenilazo-β-naftol.

Altre prove eseguite, sempre colla stessa concentrazione di sostanza, riscaldando più o meno a lungo diedero quantità variabili, ma sempre notevoli di nitrato di fenildiazonio, che venne caratterizzato trasformandolo in fenilazo-β-naftol.

Così pure operando nelle medesime condizioni con quantità equivalenti delle tre tolilidrazine, della as-m-xililidrazina, della s-pseudocumilidrazina, e della p-anisil- e p-fenetilidrazina si ottennero i nitrati dei rispettivi diazonii, che diedero con soluzione alcalina di β-naftol i corrispondenti ossiazocomposti.

La reazione in tutti questi casi venne sempre accompagnata da sviluppo abbondante di vapori nitrosi e decorse in modo energico.

Azione dell'acido nitrico 1,48
in soluzione eterea-cloroformica sui nitrati
delle arilidrazine in presenza di chinoni.

Fenilidrazina e p-benzochinone. — A 6,48 gr. di p-benzochinone ($^6/_{100}$ di grammomolecola) sciolti in 240 cc. di cloroformio secco si aggiunge la quantità equimolecolare di fenilidrazina (gr. 6,48) trasformata in nitrato sospeso in 120 cc. di soluzione eterea di acido nitrico (80 cc. etere + 40 cc. di KNO_3, 1,48) [1] e si scalda a bagnomaria per circa mezz'ora: il nitrato della fenilidrazina si scioglie, il liquido etereo-cloroformico si colora in rosso, non si sviluppano vapori rossi, ma azoto proveniente dalla ossidazione prodotta dal chinone sulla idrazina. Dopo raffreddamento e diluizione con etere, operando nel

(1) Quando il chinone reagiva in soluzione neutra colla idrazina aggiunsi sempre il nitrato di essa sospeso nella soluzione eterea di acido nitrico necessaria per la reazione.

modo precedentemente descritto non si riesce a mettere in evidenza neppure traccia di nitrato di fenildiazonio.

Poichè la soluzione impiegata era relativamente più concentrata del solito, si provò a operare in soluzione più diluita, ma neppure in tal caso si ottenne del nitrato di fenildiazonio.

Analoghi risultati si ebbero coi nitrati di p-tolilidrazina e di as-m-xililidrazina. La presenza del benzochinone non permette la trasformazione dei nitrati delle arilidrazine in nitrati di arildiazonio coll'acido nitrico, o almeno decompone istantaneamente il nitrato di arildiazonio formatosi.

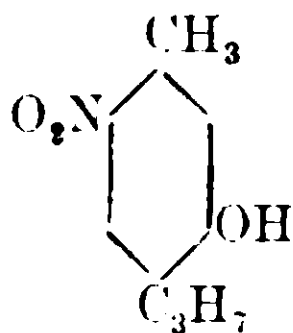
Fenilidrazina e timochinone. — A gr. 4,92 di timochinone sciolti in 120 cc. di cloroformio secco si aggiunsero gr. 3,21 di fenilidrazina trasformata in nitrato con una soluzione eterea di acido nitrico (40 cc. di etere + 20 cc. HNO_3 1,48) e si scaldò a bagnomaria: il nitrato dell'idrazina si sciolse prontamente, il liquido si colorò intensamente in rosso; dopo pochi minuti scomparve quasi completamente la colorazione rossa, mentre cominciò a cristallizzare una sostanza bianca, la cui separazione aumentò notevolmente diluendo con etere e raffreddando accuratamente in ghiaccio.

I cristalli raccolti e lavati abbondantemente con etere anidro si dimostrarono costituiti da nitrato di fenildiazonio, poichè si sciolsero in acqua e con soluzione alcalina di β-naftol diedero un abbondante precipitato di fenilazo-β-naftol.

La soluzione eterea-cloroformica lavata con acqua venne esaurita con soluzione di idrato sodico al 5 $^0/_0$: la soluzione alcalina così ottenuta diede con acido solforico un precipitato, che cristallizzato da una miscela di benzolo e ligroina, formò cristalli ben sviluppati bianchi, fusibili a 140-142° e per le altre sue proprietà si riconobbe per il 6-nitrotimol.

CH_3

O_2N — (anello benzenico) — OH

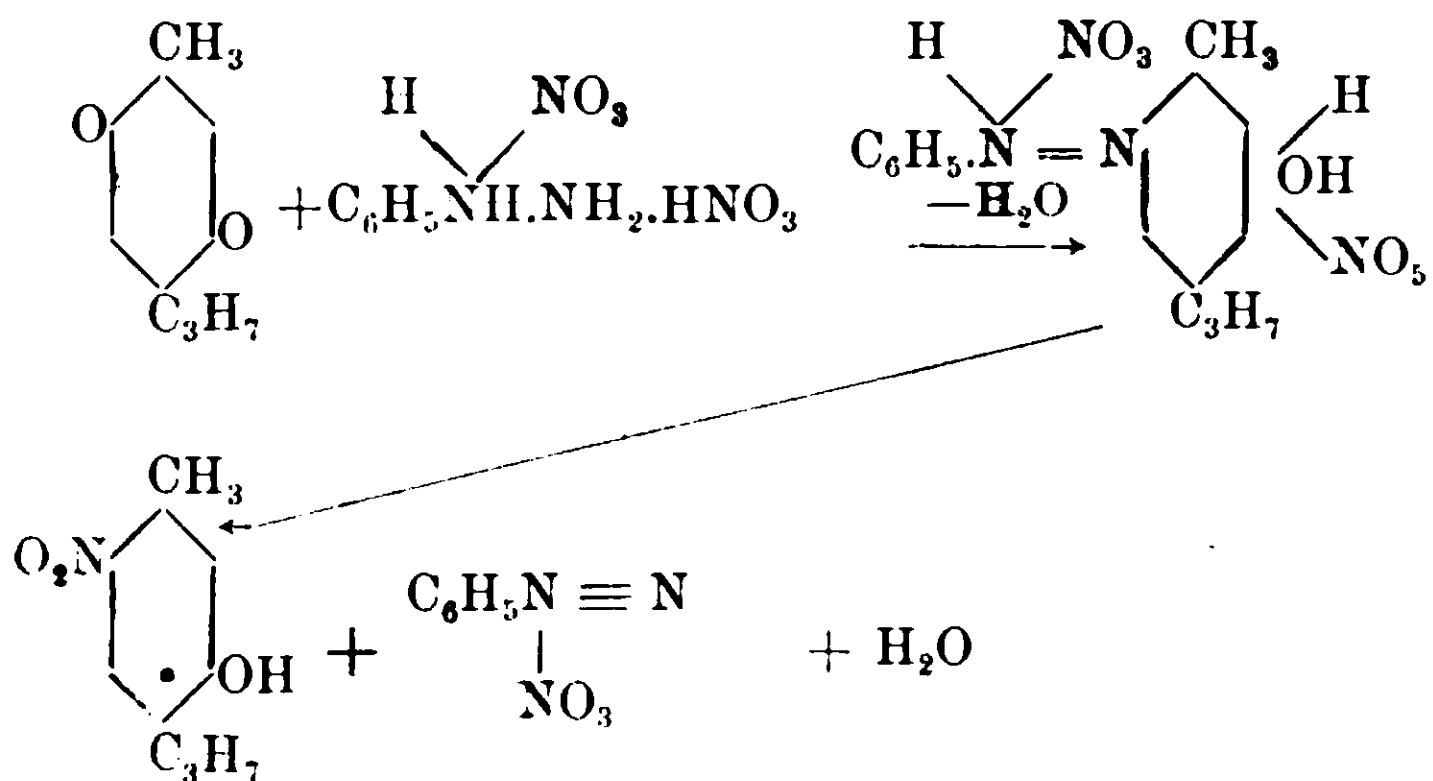
C_3H_7

studiato più recentemente da Kehrmann [1].

Ma il 6-nitrotimol è prodotto normale della diazoscissione del nitrato del 6-fenilazotimol, che si ottiene per azione del cloruro di

[1] A. *310*, 107 (1900).

fenildiazonio sul timol, per cui si deve ammettere come intermedia in questa reazione la formazione del nitrato del fenilazotimol. L'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sul nitrato di fenilidrazina in presenza della quantità equimolecolare di timochinone deve quindi procedere così :

$$C_6H_2O_2(CH_3)(C_3H_7) + C_6H_5NH.NH_2.HNO_3 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5.N(H)(NO_3)=N-C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)\begin{cases}H\\OH\\NO_3\end{cases}$$

$$\longrightarrow (O_2N)C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)OH + \underset{NO_3}{\overset{|}{C_6H_5N \equiv N}} + H_2O$$

Fenilidrazina e β-naftochinone. — A gr. 3,16 di β-naftochinone sciolti in 120 cc. di cloroformio secco si aggiunsero gr. 2,16 di fenilidrazina trasformati in nitrato colla soluzione eterea di acido nitrico (40 cc. di etere secco + 20 cc. di HNO_3 1,48) e si scaldò leggermente in acqua tiepida: avvenne la soluzione del nitrato di fenilidrazina e il liquido si colorò in rosso vinoso cupo (formazione del nitrato del 2-fenilazo-1 naftol), quindi dopo pochi minuti l'intensità di colorazione del liquido diminuì fortemente e cristallizzò una sostanza bianca, che aumentò notevolmente per forte diluizione del liquido con etere anidro. Raccolti i cristalli e lavati con etere anidro, si sciolsero completamente in acqua e la soluzione acquosa copulata con β-naftol diede gr. 4,25 di fenilazo-β-naftol (teoria gr. 4,96). La sostanza bianca è quindi costituita da nitrato di fenildiazonio, che si forma in quantità vicina alla teorica.

La soluzione eterea da cui si separò il nitrato di fenildiazonio contenente un eccesso di acido nitrico venne lavata con acqua e quindi esaurita con soluzione al 5 % di nitrato sodico: la soluzione alcalina così ottenuta venne, dopo acidificazione con acido solforico, distillata in corrente di vapore: passò una sostanza gialla, che cristallizza dall'alcool in fogliette gialle, fusibili a 127-128°, che sono costituite da 2-nitro-1-naftol $C_{10}H_6\begin{cases}(1)\ OH\\(2)\ NO_2\end{cases}$.

Gr. 0,1107 di sostanza fornirono cc. 7,1 di azoto ($H_0 = 738,209$ $t = 15^0$), ossia gr. 0,008121.

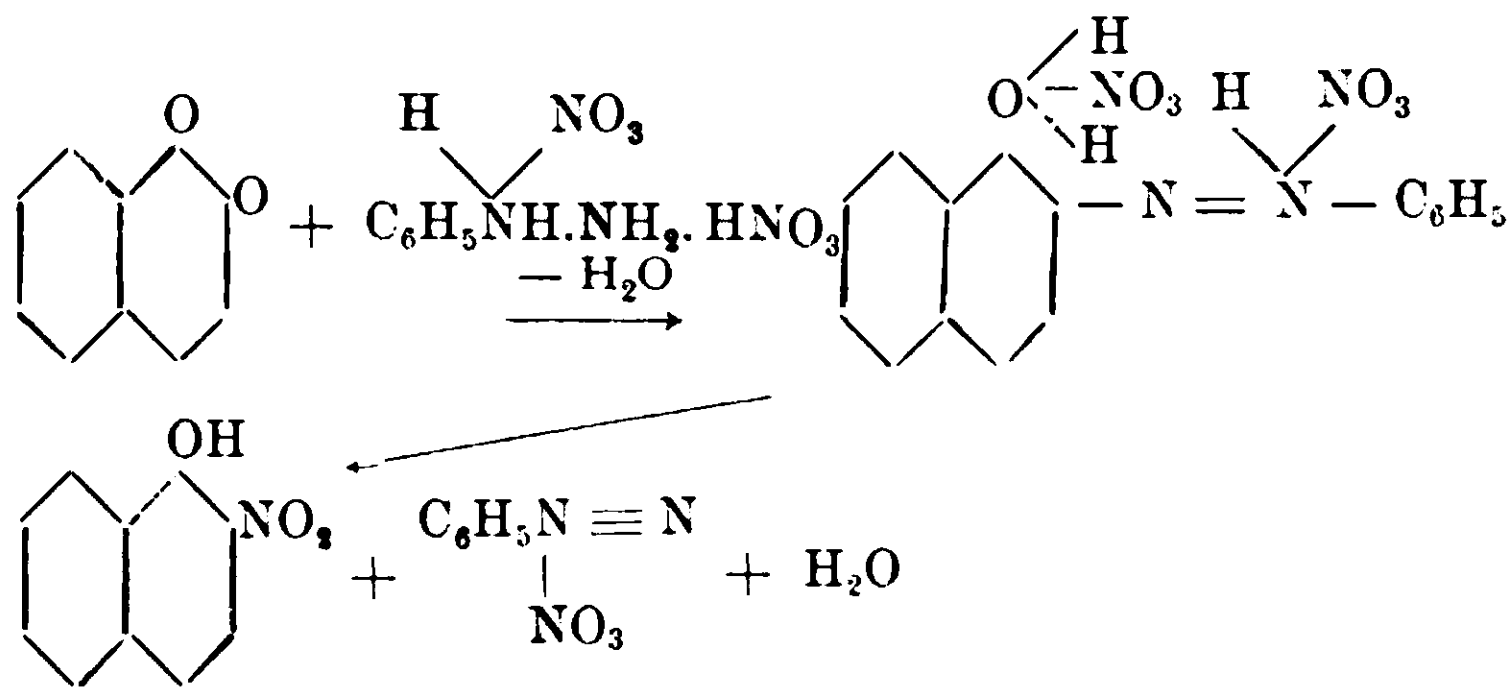
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{10}H_7NO_3$: Azoto 7,40; trovato: 7,33.

La soluzione eterea, estratta colla soluzione, colorata in rosso chiaro. venne svaporata e si ottenne così un tenue residuo che venne caratterizzato per 2-fenilazo-1-naftol sfuggito alla diazoscissione.

L'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sul nitrato di fenilidrazina in presenza della quantità equimolecolare di β-naftolchinone si spiega soltanto basandola sulla formazione intermedia del nitrato del 2-fenilazo-1-naftol e consecutiva diazoscissione di questo secondo lo schema:

$$C_{10}H_6O_2 \text{ (O, O)} + C_6H_5NH.NH_2.HNO_3 \xrightarrow{-H_2O} C_{10}H_6\left(O{<}^{H}_{H}{-}NO_3\right)-N=\underset{H\ \ NO_3}{N}-C_6H_5$$

$$\rightarrow C_{10}H_6(OH)(NO_2) + \underset{NO_3}{C_6H_5N \equiv N} + H_2O$$

Analoghi risultati si ebbero sottoponendo alla reazione nelle stesse condizioni quantità equivalenti di o- e p-tolilidrazina, di as-m-xililidrazina e di s-pseudocumilidrazina.

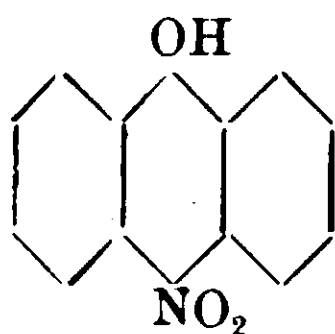
Si formò in tutti i casi il 2-nitro-1-naftol, fusibile a 128° e si ottennero i nitrati di o- e p-tolildiazonio, di as-m-xilildiazonio e di s-pseudocumildiazonio, che vennero agevolmente caratterizzati trasformandoli colla soluzione alcalina di β-naftol nei corrispondenti ossiazocomposti.

Fenilidrazina e antrachinone. — Trattando gr. 2,16 di fenilidrazina e gr. 4,16 di antrachinone con 120 cc. di cloroformio secco, aggiungendo una soluzione eterea di acido nitrico ottenuta sciogliendo 20 cc. di HNO_3 1.48 in 40 cc. di etere secco e scaldando non si nota sviluppo gassoso e soltanto colle carte amidoiodurate si dimostra la formazione di piccole quantità di vapori nitrosi. Lasciando a temperatura ambiente o scaldando più o meno lungamonte in acqua tiepida non avvengono cambiamenti e la soluzione si colora soltanto più marcatamente in giallo-rossiccio.

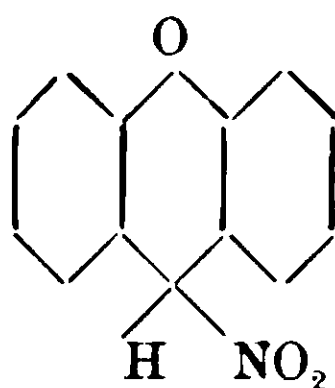
Diluendo con etere anidro, si separa l'antrachinone inalterato in quantità press'a poco uguale a quell'aggiunta [1] e si formano quantità variabili, ma sempre piccole di nitrato di fenildiazonio, che si separa pure coll'antrachinone, ma che si ottiene facilmente trattando questo con acqua.

L'operazione venne ripetuta parecchie volte, senza poter riuscire a rintracciare il nitroantranol

OH

NO_2

o il tautomero nitro-antrone

O

H NO_2

Operando nelle stesse condizioni colla o-, m- e p-tolilidrazina, colla as-m-xililidrazina, colla s-pseudocumilidrazina, e colla p-anisil- e p-fenetil-idrazina si ottennero risultati analoghi, cioè le arilidrazine trattate vennero in parte trasformate in nitrati di arilidiazionio.

Fenilidrazina e fenantrenchinone — Fenilidrazina e acenaftenchinone. — Operando nelle medesime condizioni descritte per l'antrachinone con quantità corrispondenti di fenilidrazina e dei due chinoni soprascritti non si ottenne mai più che in traccie del nitrato di fenildiazonio (colorazione rossa della soluzione alcalina di β-naftol). La reazione che avviene tra nitrato di fenildrazina e acido nitrico in modo tumultuoso con produzione di piccole quantità di nitrato di fenildiazonio e sviluppo abbondante di vapori nitrosi è impedita dalla presenza deil'acenaftenchinone e del fenantrenchinone in quantità equimolecolari al nitrato di fenilidrazina. Piccole quantità sono senza azione, e lo stesso si verifica per piccole quantità di antrachinone, come è già stato precedentemente notato.

(1) Tenendo conto, ben inteso, della solubilità di questa sostanza nell'etere e cloroformio.

Nitrati di arilidrazine.

Nitrato di fenilidrazina $C_6H_5NH . NH_2 . HNO_3$. — Si ottiene cristallizzato in fini aghetti bianchi, stabili all'aria, per azione di una soluzione eterea di acido nitrico (1,48) su una soluzione diluita di fenilidrazina in etere di anidro. Lavato abbondantemente con etere e seccato nel vuoto su acido solforico fonde a 145-146°, con rammollimento anteriore di qualche grado.

Gr. 0,6106 di sostanza impiegarono cc. 35,7 di idrato sodico $^N/_{10}$, corrispondenti a gr. 0,224910 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_6H_8N_2 . HNO_3$: acido nitrico 36,84

Trovato: » » 36,83

Il nitrato di fenilidrazina, contrariamente a quanto afferma Thieme [1], è molto stabile, poichè fonde senza decomporsi in un liquido incoloro, che comincia appena ad ingiallire verso i 170°, e si decompone in modo apprezzabile con sviluppo gassoso soltanto verso 185–190°.

Nitrato di o-tolilidrazina $CH_3(2)C_6H_4(1).NH.NH_2 . HNO_3$. — E' costituito da grandi pagliette bianche, brillanti, che per lento riscaldamento cominciano a contrarsi verso 75° per fondere completamente soltanto a 98-100°.

Gr. 0,6042 di sostanza impiegarono cc. 32,5 di soluzione $^N/_{10}$ di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,113400 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_{10}N_2 . HNO_3$: acido nitrico 34,05

Trovato: » » 33,88

Nitrato di m-tolilidrazina $CH_3(3)C_6H_4(1)NH . NH_2 . HNO_3$. — Forma finissimi cristalli aghiformi pesanti, bianchi, che fondono verso 145–147°, con contrazione anteriore di volume di circa una ventina di gradi.

Gr. 0,3392 di sostanza impiegarono cc. 18 di soluzione $^N/_{10}$ di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,113400 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_{10}N_2 . HNO_3$: acido nitrico 34,05

Trovato: » » 33,43

[1] A. *272*, 210 (1893).

Nitrato di p-tolilidrazina $CH_3(4)C_6H_4(1)NH . NH_2 . HNO_3$. — Cristallizza in fogliette bianche lucenti, fusibili a 152-153° con rammollimento anteriore di parecchi gradi.

Gr. 0,7704 di sostanza impiegarono cc. 42 di soluzione $^N/_{10}$ di idrato sodico, corrispondenti a gr. 0,264600 di acido nitrico.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_7H_{10}N_2 . HNO_3$: acido nitrico 34,05

Trovato: » » 34,34

Nitrato di as-m-xililidrazina $(CH_3)_2(1, 3)C_6H_3(4)NH . NH_2 . HNO_3$. — Cristallizza in splendide lamelle bianche splendenti che fondono a 146-147° con decomposizione accompagnata da sviluppo gassoso.

Nitrato di s-pseudocumilidrazina $(CH_3)_3(1, 2, 4)C_6H_2(5)$ NH.NH$_2$. HNO$_3$. — Forma fogliette incolore, lucenti, fusibili con sviluppo gassoso a 137-138°.

Nitrato di o-anisilidrazina $CH_3O(2)C_6H_4(1)NH . NH_2 . HNO_3$. — Costituisce una massa di apparenza gelatinosa, molto voluminosa, solubilissima nell'acqua. Seccato nel vuoto sull'acido solforico fonde a 108° con viva decomposizione.

Nitrato di p-anisilidrazina $CH_3O(4)C_6H_4(1)NH . NH_2 . HNO_3$. — Forma cristalli aghiformi, prismatici, incolori, che però rapidamente alla luce e all'aria si colorano in rosso e poi in violetto P. F. 95-96° con decomposizione.

Nitrato di p-fenetilidrazina $C_2H_5O(4)C_6H_4(1)NH . NH_2 . HNO_3$. — Forma lamelle bianche, splendenti, che si colorano alla luce e all'aria in roseo, fusibili a 107-108° con vivo sviluppo gassoso, previa contrazione di volume a cominciare da 98-100°.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Sui cambiamenti di volume che avvengono nella soluzione dell'ossido e dell'idrato di calcio.

Nota di A. CAVAZZI.

(Giunta il 31 marzo 1915).

Questa nota non è che una breve aggiunta ad un mio precedente lavoro ([1]), in cui ognuno potrà trovare la descrizione dell'apparecchio usato e tutte le particolarità riguardanti le condizioni, le avvertenze e gli artifizi coi quali ho potuto determinare il cambiamento di volume che avviene durante la soluzione della calce colla maggiore possibile esattezza.

Gioverà tuttavia ricordare che la parte principale dell'apparecchio è un matraccio della capacità di 1 litro con collo stretto diviso in ventesimi di cmc., in cui però si può leggger bene il mezzo, con sufficiente approssimazione anche il terzo di ventesimo, ossia il sessantesimo di cmc.

Da prima nel matraccio feci passare a lungo una corrente di aria privata di CO_2, poi mediante imbuto, congiunto a sottile tubo di gomma che arrivava sino al fondo del recipiente, introdussi in questo acqua distillata vicina a 15°, la quale era stata previamente bollita per non meno di mezz'ora.

In laboratorio possedevo della calce viva in polvere fina e purissima del Kahlbaum, ma per maggiore garanzia la tenni per 1 ora e 30 minuti a 1200° in un piccolo forno elettrico a resistenza di platino.

Quando l'acqua del grande cilindro di vetro, in cui stava immerso quasi tutto il matraccio, il collo compreso, fu arrivata e mantenuta per 1 ora e 15 minuti a 15°, messo il liquido a debito livello nel collo, introdussi gr. 1 di CaO, e chiusi subito il matraccio con piccolo tappo di gomma. Durante l'introduzione della polvere di CaO cercai soprattutto di impedire che la calce stessa si fermasse sopra il liquido esistente nel collo del matraccio. In ogni caso la soluzione è completa, ossia diviene limpida, soltanto dopo agitazione di alcune ore.

([1]) Gazzetta Chimica Italiana, anno 44, Parte I.

Due esperimenti fatti nelle stesse e migliori condizioni riuscirono non solo bene e concordanti, ma identici. Il risultato fu che *gr. 1 di CaO, sciogliendosi in 1 litro di acqua a 15°, produce nel solvente una diminuzione di volume o contrazione di 14 ventesimi di cmc., ossia di cmc. 0,7.*

Con questo dato, che ritengo esatto, e sapendo che 1 litro di acqua a 15° pesa gr. 999,126, è facile ricavare il peso specifico della soluzione. Di fatti dalla contrazione sopra osservata ne consegue che cmc. 999.3 = 1000 — 0,7 di detta soluzione a 15° pesano gr. 999,126 (di acqua) + gr. 1 (di CaO): in tutto gr. 1000,126: quindi 1 litro della medesima soluzione pesa gr. $\frac{1000,126 \times 1000}{999,3}$ = gr. 1000,8265, onde il suo peso specifico è fornito dal rapporto

$$\frac{1000,8265}{1000} = 1,0008265.$$

Similmente si può arrivare alla conoscenza del peso specifico della soluzione satura di CaO a 15°, sapendo, per le ricerche del Dalton, che a questa temperatura 1 parte in peso di calce viva CaO si scioglie in 778 di acqua, e quindi in 1 litro di acqua a 15°, che pesa gr. 999,126, si scioglierebbero gr. 1,2842 di CaO.

Faccio considerare in modo speciale che fra la soluzione che contiene gr. 1 di CaO in 1 litro e quella satura havvi una differenza di concentrazione *lievissima*, inferiore a gr. 0,3, per cui la contrazione prodotta nel solvente, come risulta dai dati sperimentali del precedente mio lavoro, è proporzionale alla quantità di CaO che si scioglie: proporzionalità che vien meno quando la differenza di concentrazione fra due soluzioni del medesimo corpo è forte o relativamente forte.

Ora, se gr. 1 di CaO sciogliendosi in 1 litro di acqua a 15° produce una contrazione di 14 ventesimi di cmc., gr. 1,2842 darebbero una contrazione di ventesimi 17,98 = cmc. 0,899, così che i 1000 cmc. di acqua a 15° si ridurrebbe a cmc. 999,101. Con questo dato, e applicando lo stesso ragionamento e i calcoli fatti nel caso precedente, si trova che il peso specifico della soluzione di CaO, satura a 15°, è 1,0014.

Coi metodi generalmente seguiti il Vankly ha trovato, quale peso specifico della soluzione di CaO satura a 13°, il valore 1,002, ammet-

tendo che 1 litro di acqua a questa temperatura possa sciogliere gr. 1,344 di CaO: quantità che è forse un po'elevata.

Agli esperimenti fatti colla calce anidra ho fatto seguire quelli sulla calce idrata. Ottenni questo composto preparando sollecitamente con ossidi di calcio purissimo un latte denso che introdussi subito in piccolo matraccio di vetro, in cui avevo fatto prima passare una corrente d'aria spogliata di CO_2. Poscia chiusi il recipiente con trappo di gomma, e il giorno appresso sostituii questo con altro tappo a due fori portanti tubi piegati a squadra, e scaldai il matraccino in bagno ad olio fra 150° e 160°, mentre passava in esso una corrente lenta di aria privata ad un tempo di CO_2 e di H_2O.

Grammi 0,5 dell'idrato così ottenuto cedettero a 1200° gr. 0,1208 di acqua, invece di gr. 0,1216, come richiederebbe la formola $Ca(OH)_2$.

Sciogliendo entro il solito matraccio in 1 litro di acqua a 15° g. 1,321 di polvere del detto idrato, contenente g. 1 di CaO, ho avuto una contrazione di quasi 10 ventesimi di cmc. E' certo adunque che anche coll'idrato si ha contrazione forte e, com'era da prevedersi, minore di quella che è dato dalla calce anidra (q. 1) da cui deriva. Il valore della contrazione osservata è soltanto molto prossima al vero, perchè in due esperimenti, pur eseguiti con cura, non sono giunto ad avere soluzioni dell'idrato limpidissime, cioè ad impedire che, durante la sua preparazione, un po' di questa base venisse trasformata in carbonato. Qualora però l'esperimento fosse riuscito perfetto, la contrazione sarebbe stata lievemente superiore a 10 ventesimi di cmc.

Il cambiamento di volume, che accompagna la soluzione di 1 grammo di calce viva in 1 litro di acqua a 15°, merita di essere messo a confronto con quello che nelle medesime condizioni produce un ugual peso di quei corpi che, similmente alla calce, portano diminuzione di volume o contrazione del solvente. Ho ricavato i dati del seguente specchietto dal lavoro sopra citato:

Contrazione in ventesimi di cmc.

g. 1 di $MgSO_4$ anidro	0,50
g. 1 di $CuSO_4$ »	0,75
g. 1 di $ZnSO_4$ »	0,81
g. 1 di Na_2CO_3 »	1,25
g. 1 di CaO »	14,00

Si vede subito la differenza grandissima di contrazione che si ha in queste soluzioni. quando in un caso l'acqua scioglie semplicemente dei sali anidri che nelle condizioni ordinarie cristallizzano con parecchie molecole di acqua, come $MgSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2CO_3, e quando nell'altro caso una parte di essa entra quale elemento di intima costituzione nel corpo che si scioglie, come nella trasformazione della calce anidra in $Ca(OH)_2$.

Ma non tutti gli ossidi anidri solubili si comportano come la calce. Di fatti nel lavoro più volte citato io riferii che quando g. 1 di anidride borica si scioglie in 1 litro di acqua a 15°, non solo non porta contrazione, ma produce nel solvente un aumento di volume che è approssimativamente di 6,87 ventesimi di cmc.: aumento uguale o più o meno superiore a quello che si ha sciogliendo in 1 litro di acqua a 15° g. 1 di KCl, o di NaCl, o di KJ, o di $HgCl_2$, o di $AgNO_3$, o di K_2CrO_4: sali tutti che a 15° si deporrebbero nelle loro soluzioni senz'acqua di cristallizzazione. I quali fatti se non altro dimostrano o, forse meglio, confermano che il legame chimico fra l'acqua e l'anidride borica in soluzione è labilissimo,

Rispetto ai fenomeni dipendenti dalla idratazione della calce viva non è da dimenticare il fatto che questa base idratandosi agisce come forte espansivo. Sono ben note le rotture o le screpolature che avvengono per assorbimento e penetrazione di acqua nei mattoni di terra cotta e negl'intonachi includenti noduli di calce viva, o nei barili di trasporto di questo materiale cementante. I costruttori conoscono del pari il grave danno del gonfiamento e della disgregazione a cui vanno soggette le malte di cemento Portland, quando per difettosa preparazione contiene quantità rilevanti di calce libera che si estingue in ritardo. ossia dopo la presa.

La causa principale di questa forza espansiva si rileva nel confronto del peso specifico della calce anidra e di quella idrata che ne deriva. Secondo Schroeder il peso specifico della calce anidra cotta a 1000° è 3,15: quello della calce idrata che si ottiene per estinzione in polvere amorfa è, secondo Filhol, 2,078. Da questi dati si ricava che 1 cmc. di calce viva, che pesa g. 3,15, trasformandosi in g. 4,162 di calce idrata (priva di pori) prende il volume di cmc. 2,002, onde in virtù della idratazione il volume dell'ossido anidro raddoppia. Ma nelle condizioni della pratica la forza espansiva della calce è probabilmente aumentata dalla tenuità e discontinuità delle

particelle nelle quali si riduce la massa della calce durante la sua estinzione, da cui ne consegue un aumento di porosità e fors'anche una condizione favorevole ad una maggiore attività dei fenomeni capillari rispetto all'acqua che trovasi in abbondanza nelle malte.

Ho creduto opportuno di fare queste considerazioni perchè non si credesse, così a prima giunta, di intravedere una certa contraddizione fra la forza espansiva che si esplica nella idratazione della calce viva e la contrazione che avviene nella soluzione dell'ossido anidro e dell'idrato, tanto più che la quantità di questa base che può sciogliersi è sempre piccolissima, anche nelle malte comuni stemprate nell'acqua.

Bologna — Laboratorio chimico della R. Scuola di applicazione per gl'Ingegneri.

Le combinazioni del selenio con l'argento

Nota di GIOVANNI PELLINI [1]

(Giunta il 23 Marzo 1915).

Le combinazioni del selenio con l'argento sono state oggetto di numerose ricerche. In natura si trova il minerale Naumannite Ag_2Se che cristallizza cubico come l'Argentite Ag_2S e l'Hessite Ag_2Te: il solfuro ed il seleniuro si trovano in miscela isomorfa nel minerale Aguilarite.

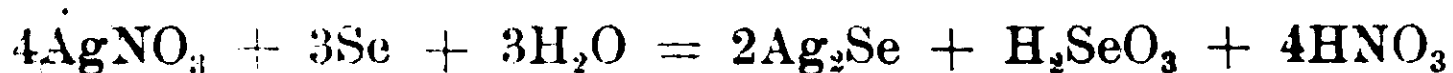
I tre composti Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te sono da considerarsi come verosimilmente isomorfi. Le varietà di Naumannite analizzate contengono sempre anche del seleniuro di piombo (Claustalite) pure verosimilmente in soluzione solida, perchè anche la Claustalite è cubica e presenta come la Naumannite sfaldatura cubica.

Il seleniuro d'argento venne ottenuto artificialmente dal Berzelius e dal Margottet [2] in rombododecaedri facendo passare sull'argento scaldato al rosso i vapori di selenio in corrente di azoto.

[1] Parte delle determinazioni sperimentali che si riferiscono a questo lavoro vennero eseguite in collaborazione con il Dr. L. Brignardello nell'Istituto di Chimica farmaceutica dell'Università di Cagliari.

[2] C. R., 85, 1142 (1877).

Il Berzelius ed il Fabre [1] lo ottennero per azione dell'idrogeno sleeniato sulla soluzione di nitrato d'argento. Secondo il Sendersen [2] le soluzioni di nitrato d'argento alla ebullizione reagiscono con il selenio più facilmente dello zolfo e tellurio secondo l'equazione

$$4AgNO_3 + 3Se + 3H_2O = 2Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4HNO_3$$

In tubo chiuso la reazione procede diversamente, poichè si forma anche del selenito d'argento.

$$6AgNO_3 + 3Se = 2Ag_2Se + Ag_2SeO_3 + 3N_2O_5.$$

Questi risultati di Senderens furono riconfermati da Hall e Lener [3], i quali trovarono inoltre che la riduzione delle soluzioni di nitrato d'argento avviene facilmente anche a freddo.

Il Rössler [4] ottenne il seleniuro d'argento in rombododecaedri facendolo cristallizzare dal bismuto fuso.

Un seleniuro della composizione Ag_2Se_2 sarebbe stato preparato dal Berzelius per fusione di Ag_2Se con eccesso di selenio in atmosfera di idrogeno seleniato: però Fouzes-Diacon discusse l'esistenza di questo composto e la mise in dubbio [5].

Anche il Puschin [6] confermò l'esistenza di un solo seleniuro Ag_2Se in base a determinazioni di forza elettromotrice della pila

$$Ag \mid {}^1/_7\ n.\ AgNO_3 \mid AgSe_x.$$

L'analisi termica del sistema Ag-Se conduce però a risultati discordi ed incompleti. Il Rössler [7] ha trovato nelle leghe dell'argento con il seleniuro Ag_2Se, che si formano due strati, dei quali il più ricco in argento contiene circa 8 atomi di selenio per 100 di miscela. Le ricerche di Rössler vennero confermate da Friedrich e Leroux [8].

Secondo questi Autori il seleniuro fonde tra 834–850°: le altre leghe con l'argento presentano una lacuna di miscibilità allo stato liquido tra 5-33,2 atomi di selenio per cento, dove alla temperatura di 900° cristallizza l'argento ed alla temperatura eutectica di 850° circa cristallizza il seleniuro.

(1) C. R., 103, 347 (1886).
(2) C. R., 104, 175 (1887).
(3) J. Amer. Chem. Soc., 24, 918 (1902).
(4) Z. Anorg. Chem., 9, 50 (1895).
(5) Thése, Paris. 1901.
(6) C. R., 1907. I, 1726.
(7) Loco citato.
(8) Metallurgie, V. 355 (1908).

Questi dati di Friedrich e Leroux sono in contrasto con quelli di Pèlabon [1] il quale ha studiato tutto il sistema Ag-Se. Il Pèlabon conferma l'esistenza del composto Ag_2Se che fonde secondo i suoi dati a temperatura più elevata (880°) di quella indicata dagli Autori. Egli ammette però la completa miscibilità allo stato liquido dell'argento con il seleniuro e l'esistenza di un punto eutectico a 830° ed alla concentraztone di 25 atomi di selenio. Non esiste una soluzione solida tra argento e seleniuro, perchè anche per un contenuto di 0,2 % di selenio si rinvenne con analisi termica e micrografica (Rössler, Friedrich e Leroux) l'esistenza dell'eutectico.

Le leghe che hanno un contenuto di selenio maggiore di Ag_2Se vennero studiate solamente dai Pèlabon il quale trovò che dalla concentrazione di 33,3 atomi di selenio fino a 50 la curva di fusione discende da 880° a 620°.

A partire dalla concentrazione di 50 atomi di selenio si ha di nuovo una lacuna di miscibilità: lo strato liquido superiore sarebbe costituito da selenio puro, l'inferiore dal composto AgSe, sebbene come nota W. Guertler [2] non esiste nessun dato per ammettere la formazione del composto AgSe, potendosi benissimo ritenere che le leghe a 50 atomi di selenio rappresentino allo stato fuso una soluzione satura di selenio nel seleniuro che si scinde per cristallizzazione in Se e Ag_2Se.

Era interessante quindi di ripetere lo studio completo del sistema Ag-Se, tanto più che Quercigh ed io [3] avevamo trovato per il sistema Ag-Te l'esistenza di un composto decomponibile AgTe. Anche il Zambonini [4] rinvenne in natura il minerale Muthmannite (Ag,Au)Te dove l'argento e l'oro esisterebbero in soluzione solida. G W. Bradley [5] ha rinvenuto il minerale Empressite che ha appunto la formola AgTe.

Inoltre tanto Friedrich che Pèlabon non fanno alcun cenno dell'esistenza di un punto di trasformazione del seleniuro d'argento, trovato da Bellati e Lussana [6] in base al comportamento termico ed elettrico dei composti Ag_2S e Ag_2Se. Il primo presenta due punti di

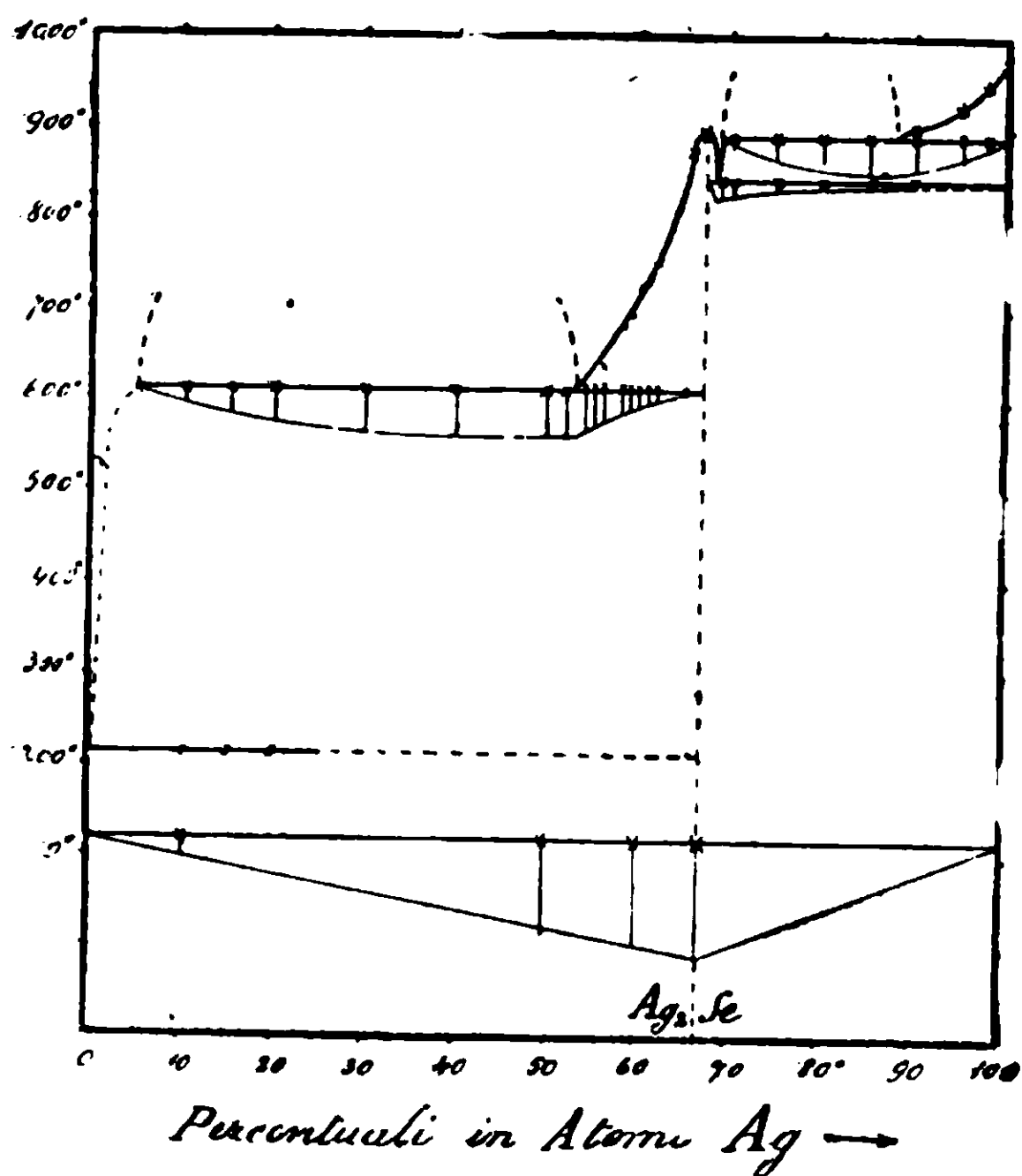
(1) C. R., *143*. **294** (1906); Ann. de Chim. Phys [8] *17*, 526 (1909).
(2) Metallographie, I, 954-956.
(3) Rend. Acc. Lincei, XIX, 2 sem. 415 (1910).
(4) Z. Krystallographie, 49, 246 (1911).
(5) Journal of Science, *38*, 163 (1914).
(6) Atti Ist. Veneto, 1890 [6], 7, 1051.

trasformazione, uno a 90° e 175°; il scondo un punto di trasformazione a 133°.

La determinazione delle curve di congelamento o di fusione venne eseguita con il noto metodo, mediante la pila Pt–Pt Rd, fondendo le miscele di selenio ed argento in provette di vetro o porcellana, in corrente di azoto.

I dati risultanti dalle determinazioni sono raccolti nella seguente tabella:

Numero delle esperienze	Atomi 0/0 Argento	Temperatura di equilibrio monovariante	EQUILIBRI INVARANTI									
			I		II		III		IV		V	
			t	arresti	t	arresti	t	arresti	t	arresti	t	arresti
1	0	217°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1	—	—	—	—	—	—	—	217°	?	—	—
3	10	—	—	—	—	—	612°	34″	217°	?	122°	34″
4	15	—	—	—	—	—	611	56	217°	?	—	—
5	20	—	—	—	—	—	614	62	217°	?	—	—
6	30	—	—	—	—	—	615	79	?	—	—	—
7	40	—	—	—	—	—	616	87	?	—	—	—
8	50	—	—	—	—	—	615	90	?	—	122°	210″
9	52	—	—	—	—	—	616	90	?	—	—	—
10	54	621	—	—	—	—	621	81	?	—	—	—
11	55	620	—	—	—	—	620	85	?	—	-	—
12	56	635	—	—	—	—	620	62	?	—	—	—
13	58	692	—	—	—	—	617	51	?	—	—	—
14	59	703	—	—	—	—	618	52	?	—	—	—
5	60	725	—	—	—	—	619	45	?	—	122	230
16	61	732	—	—	—	—	621	29	?	—	—	—
17	62	766	—	—	—	—	616	28	?	—	—	—
18	65	881	—	—	—	—	612	8	?	—	—	—
19	66.66	897	—	—	—	—	—	—	—	—	122	250
20	68	—	886°	5″	845	29″	—	—	—	—	—	—
21	70	—	891	34	845	22	—	—	—	—	—	—
22	75	—	889	59	840	9	—	—	—	—	—	—
23	80	—	889	72	837	10	—	—	—	—	—	—
24	85	—	892	79	811	9	—	—	—	—	—	—
25	90	899	892	48	810	?	—	—	—	—	—	—
26	95	917	890	39	?	?	—	—	—	—	—	—
27	97.5	939	889	20	?	?	—	—	—	—	—	—
28	100	962	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Con i dati della tabella è stato costruito il diagramma della figura 1.

A partire dal punto di fusione del selenio (217°) la curva di fusione sale rapidamente fino alla temperatura di 616°, dove rimane orizzontale per un lungo intervallo tra le concentrazioni di circa 4-5 atomi e 52 atomi di argento per cento atomi di miscela: poi la curva di fusione si innalza di nuovo rapidamente fino a 897° con una concentrazione di 66,6 atomi di argento: crescendo il contenuto in argento la curva discende rapidamente fino a 845° con una concentrazione di 67-68 atomi di argento, per salire di nuovo a 890° dove rimane orizzontale tra 68-89 atomi Ag; poi la curva di fusione sale di nuovo fino al punto di fusione dell'argento puro.

Alla concentrazione di 66,6 atomi di argento corrisponde un punto di massimo rappresentato dal composto Ag_2Se. Il punto di fusione (897°) è leggermente più elevato di quello trovato dal Pèlabon (880°) e considerevolmente diverso da quello dato da Friedrich (850°).

Il composto Ag_2Se presenta tanto con l'argento che con il selenio una lacuna di miscibilità allo stato liquido. Gli arresti massimi di

temperatura in corrispondenza dei due equilibri invarianti a 616° (Ag_2Se-Se) e 890° (Ag_2Se-Ag) si osservano alle concentrazioni rispettive di circa 53 e 89 atomi di argento. A 835° si ha un arresto eutectico, con effetto termico debolissimo, che non è possibile osservare quando la concentrazione supera 90 atomi di Ag.

Nelle curve di congelamento delle miscele ricche in selenio si osserva un andamento irregolare a 217° circa che si mantiene fino alla concentrazione del seleniuro Ag_2Se, e corrispondente ad un altro arresto eutectico.

Meglio si osserva questo arresto nelle curve di fusione, indicando che il selenio è capace di sciogliere soltanto in minime traccie il seleniuro Ag_2Se.

Non è possibile determinare sperimentalmente la curva di fusione da 0-5 atomi di argento.

Inoltre allo stato solido tutte le leghe tra 0-100 di Ag presentano un altro arresto a 122° in corrispondenza di una trasformazione del composto α-Ag_2Se in β-Ag_2Se.

Secondo le indicazioni di Pèlabon si dovrebbe ammettere l'esistenza di un composto AgSe che avrebbe origine alla temperatura di 616° nel campo dei due strati liquidi. Se si osservano le durate degli arresti a questo equilibrio invariante, si vede che il massimo arresto si ha appunto alla concentrazione di circa 50-53 atomi Ag. La lega a 50 atomi Ag dopo solidificazione è pressochè interamente costituita da una massa grigiastra di apparenza uniforme, ricoperta da un lievissimo strato di selenio. L'analisi chimica dello strato inferiore indica un contenuto di 50 atomi di argento, in perfetta corrispondenza ai dati di Pèlabon. L'analisi micrografica di questo strato dimostra però che non è omogeneo. Dopo attacco con acido nitrico esso appare costituito da una massa compatta scura che contiene numerose inclusioni di colore più chiaro a bordi arrotondati. D'altra parte le leghe a 50 e più atomi di argento mostrano alla temperatura eutectica di 217° un rallentamento per quanto non netto nelle curve di congelamento, ciò che non si dovrebbe verificare se si trattasse di un composto AgSe. Infine alla concentrazione di 50 atomi di argento si nota pure un punto di trasformazione a 122° cioè alla identica temperatura di quello presentato dal composto Ag_2Se. I corrispondenti arresti termometrici decrescono regolarmente dal composto Ag_2Se al selenio puro.

Si deve quindi escludere che nel campo della lacuna di miscibilità si formi il composto AgSe. mentre che si tratta di una soluzione satura di selenio nel seleniuro, con incompleta separazione dei due strati liquidi.

CONCLUSIONI

1°. É stato studiato completamente il comportamento alla fusione del sistema Ag-Se.

2°. Esiste un solo composto Ag_2Se che fonde senza decomposizione in modo analogo ai composti Ag_2S e Ag_2Te. I punti di fusione dei tre composti aumentano dallo zolfo al tellurio. Ag_2S p. f. 842° (1); Ag_2Se p. f. 897°; Ag_2Te p. f. 959° (2).

3°. Il selenio non forma con l'argento il composto AgSe, mentre che questo composto esiste per il tellurio.

4°. I tre composti Ag_2S,Ag_2Se,Ag_2Te sono polimorfi-enantiatropi; i punti di trasformazione sono rispettivamente a 90° e 179° (3), 122°, 138° (4).

5°. Il seleniuro d'argento presenta lacuna di miscibilità allo stato liquido con l'argento ed il selenio, analogamente ad altri sistemi binari S-Sb (5) e forse Se-Sn (6). L'argento presenta una lacuna di miscibilità con il composto Ag_2S, mentre non è possibile studiare il comportamento dei miscugli più ricchi in zolfo. I tellururi di argento non presentano alcuna lacuna di miscibilità con i rispettivi componenti.

Palermo — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università.

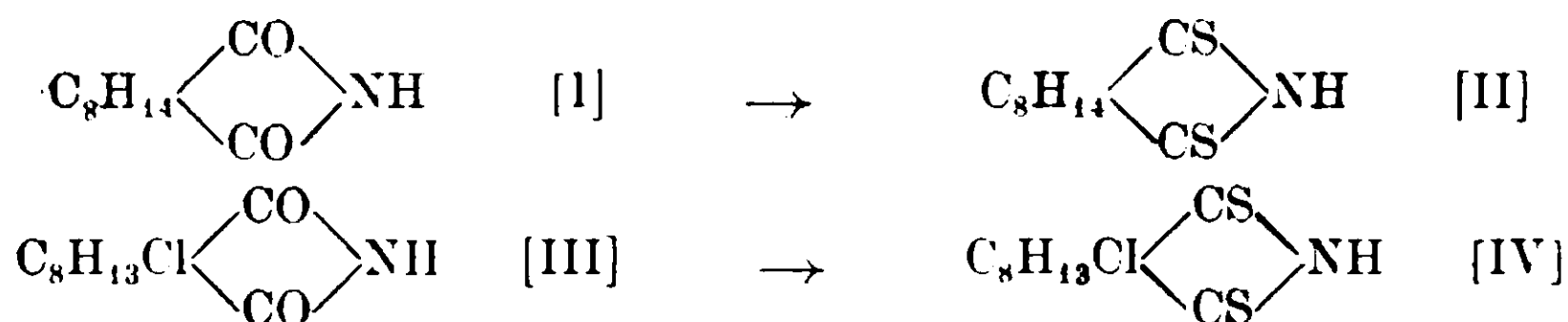
(1) Iaeger e Klooster, Z. Anorg. Chemie, *78*, 252 (1912).
(2) Pellini e Quercigh, l. c.
(3) Iaeger e Klooster, l. c.
(4) Tale punto di trasformazione non venne determinato da Pellini e Quercigh nelle loro ricerche sul sistema Ag-Te, ma più tardi dal Pellini.
(5) Iaeger e Klooster, l. c.
(6) Guertler. l. c.. 966.

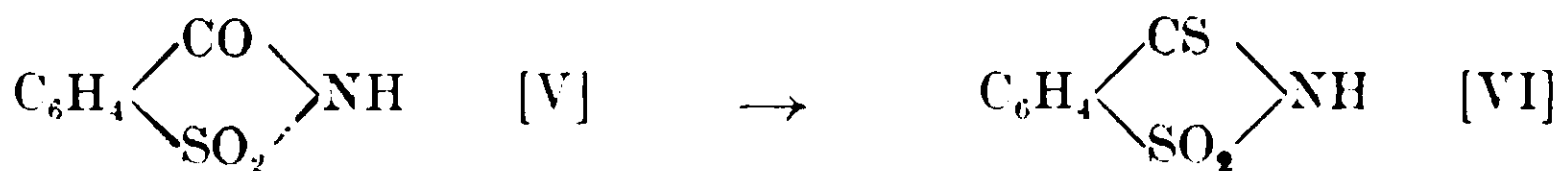
Sulla tiosaccarina.

Nota di ANNA MANNESSIER.

In ricerche precedenti [1] si era dimostrata la facilità di sostituire, per azione del P_2S_5, l'ossigeno con lo zolfo nei due carbonili della canferimide (I) e della clorocanferimide (III), passando cosi ai corrispoudentl tioderivati e cioè rispettivamente alla tiocanferimide (II), e alla tioclorocanferimide (IV):

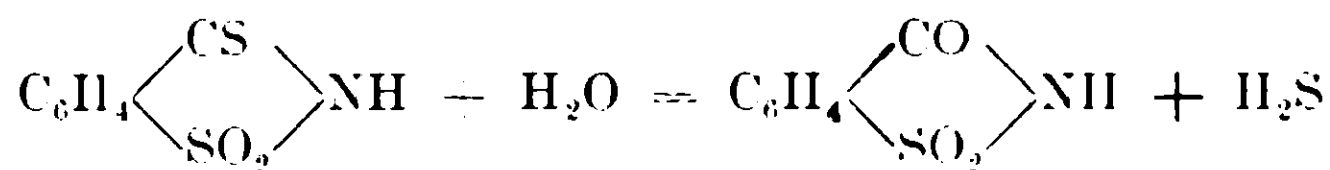
$$C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH \quad [I] \quad \rightarrow \quad C_8H_{14}\langle{}^{CS}_{CS}\rangle NH \quad [II]$$

$$C_8H_{13}Cl\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NH \quad [III] \quad \rightarrow \quad C_8H_{13}Cl\langle{}^{CS}_{CS}\rangle NH \quad [IV]$$

Ho voluto ora studiare l'azione del pentasolfuro di fosforo sopra un'imide appartenente a un gruppo diverso da quello delle due imidi studiate e precisamente sulla saccarina (V), allo scopo di ottenere il tioderivato corrispondente (VI):

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH \quad [V] \quad \rightarrow \quad C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle NH \quad [VI]$$

Anche in questo caso ho raggiunto lo scopo che mi ero prefisso. Quando si riscalda la miscela intima di saccarina e di pentasolfuro di fosforo alla temperatura di 220°, operando nelle condizioni che descriverò nella parte sperimentale, si ottiene facilmente con buon rendimento una bella sostanza di colore giallo intenso, facilmente cristallizzabile, p. f. 180°, che per la composizione centesimale e le proprietà corrisponde al tioderivato sudetto e che chiamerò tiosaccarina.

La formola di costituzione della tiosaccarina è dimostrata dal suo comportamento con gli agenti idrolizzanti.

In generale l'idrolisi della tiosaccarina ridà la saccarina, con svolgimento di acido solfidrico, secondo l'equazione:

$$C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle NH + H_2O = C_6H_4\langle{}^{CO}_{SO_2}\rangle NH + H_2S$$

[1] Gazz. chim. it., 1910, *40*, I, 43; 1914, *44*, I, 693, 703.

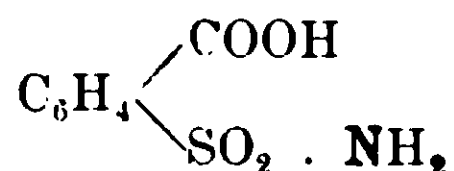
Già per prolungata ebollizione con acqua si nota sviluppo di acido solfidrico e col raffreddamento della soluzione si separano cristallini di saccarina.

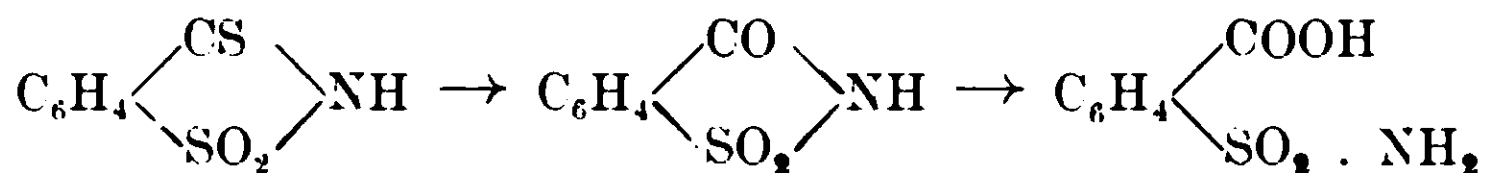
Anche gli idrati e i carbonati alcalini determinano una eguale decomposizione, ma in grado differente.

I carbonati alcalini danno a freddo con la tiosaccarina una soluzione gialla, che per acidificazione, ridà la sostanza inalterata; riscaldando invece la soluzione, il colore giallo s'intensifica e acidificando si ha sviluppo di acido solfidrico e precipitazione d'una miscela di saccarina e tiosaccarina.

Gli alcali forniscono con la tiosaccarina a freddo una soluzione giallo arancio che per acidificazione dà anch'essa con sviluppo di acido solfidrico, la precipitazione d'una miscela di tiosaccarina e saccarina.

Questa soluzione per riscaldamento si decolora lentamente; e prolungando sufficientemente l'azione del calore si ha decolorazione completa. La soluzione decolorata e raffreddata per acidificazione sviluppa acido solfidrico con deposito lento di cristalli, che ho poi constatato essere acido o-solfoaminobenzoico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH \\ SO_2\ .\ NH_2\end{matrix}\right.$$

È chiaro quindi che nell'azione degli alcali sulla tiosaccarina si hanno due momenti ben distinti: a freddo la trasformazione della tiosaccarina in saccarina, a caldo la nota trasformazione di questa nell'acido sudetto:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CS \\ SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO \\ SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH \\ SO_2\ .\ NH_2\end{matrix}\right.$$

Infatti quest'acido era stato già ottenuto per azione dell'idrato sodico sulla saccarina all'ebollizione [1].

Verso la soluzione d'ammoniaca la tiosaccarina si comporta diversamente, e cioè vi si discioglie con colorazione giallo chiara; acidificando la soluzione riprecipita la sostanza inalterata.

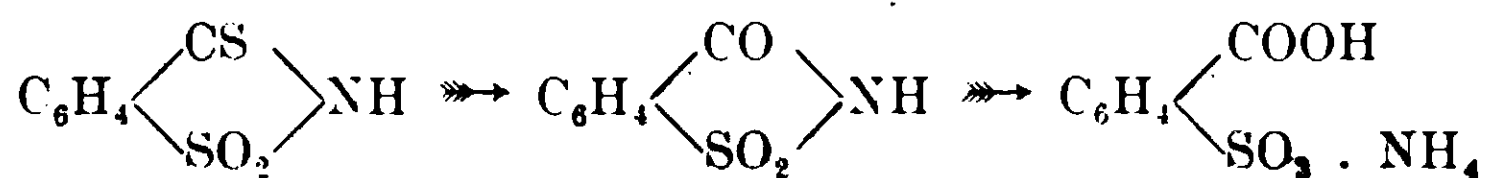
Questo comportamento è uguale tanto a freddo che a caldo.

L'acido cloridrico diluito non scioglie a freddo la tiosaccarina

(1) Wilson. C. B., 1904, I, 276.

col riscaldamento prolungato si ottiene lentamente la soluzione, che ha colorazione gialla; prolungando l'azione del calore s'accentua lo sviluppo dell'acido solfidrico notato fin dall'inizio della reazione ed il liquido si fa sempre più scolorito, fino a raggiungere la decolorazione completa.

Evaporando allora a bagno maria tale soluzione, raggiunta la consistenza sciropposa si separa una massa cristallina, costituita dal sale ammonico dell'acido o-solfobenzoico. Anche qui, dato che tale acido si ottiene per azione diretta dell'acido cloridrico sulla saccarina ([1]) si ha una trafila di reazioni analoga alla precedente, per cui si passa dalla tiosaccarina alla saccarina e da questa al sale ammonico dell'acido sudetto:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CS\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \twoheadrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \twoheadrightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\SO_3 . NH_4\end{matrix}\right.$$

La tiosaccarina ha, come la saccarina, comportamento acido, dovuto alla presenza dell'idrogeno imidico fra i due gruppi negativi.

Partendo dal tiosaccarinato ammonico, che ho potuto isolare e analizzare, ne ho preparato alcuni sali di metalli pesanti, alcalini e alcalini terrosi.

Ho tentato di ottenere altri derivati della tiosaccarina per sostituzione dell'idrogeno imidico con radicali differenti; ma in generale tali tentativi non sono riusciti, ed hanno condotto invece — per la facilità della trasformazione della tiosaccarina in saccarina — al corrispondente derivato di quest'ultima.

Facendo reagire a caldo l'ioduro di metile sulla tiosaccarina in soluto alcoolico e in presenza d'idrato potassico, si ottenne la trasformazione completa della tiosaccarina in saccarina.

Facendo bollire la tiosaccarina in benzolo anidro in presenza di solfato dimetilico si ottenne una miscela di metiltiosaccarina e di saccarina con preponderanza di quest'ultima.

L'acetilazione della tiosaccarina col solito metodo, facendola cioè ricadere in anidride acetica, condusse all'acetilsaccarina.

La tiosaccarina trattata a freddo con pochissima piridina Kahlbaum, non ulteriormente purificata, dà il tiosaccarinato di piridina con sviluppo di calore e di tracce d'idrogeno solforato.

([1]) Kraunich Ber. chem. Gesell., *33*, 3485.

Questo sale è solubile in eccesso di piridina; bollendo a lungo tale soluzione s'elimina grande quantità di acido solfidrico, e per precipitazione della soluzione in acqua si ottiene piccola quantità di sostanza giallo bruna, cristallizzabile in alcool in tavolette rettangolari microscopiche dal punto di fusione costante 260°, a carattere basico e che contiene ancora azoto.

Per il rendimento scarsissimo non mi fu possibile effettuarne l'analisi, e mi riservo riprendere lo studio di tale reazione.

L'acido nitrico concentrato reagisce a freddo sulla tiosaccarina, dando un nitroderivato, di cui non ho potuto completare lo studio per mancanza di esatte conoscenze sui nitroderivati della saccarina, che mi dovrebbero servire di termini di riferimento. Fin da ora posso dire che contiene il gruppo -CS-NH-; e mi riservo di ritornarci in seguito.

La tiosaccarina però non è il solo prodotto della reazione fra saccarina e pentasolfuro di fosforo; assieme ad essa si forma piccola quantità di una sostanza, priva d'azoto di colore intensamente rosso, p. f. 98°, che può diventare variando opportunamente le condizioni d'esperienza, il prodotto principale della reazione e che mi riservo di studiare in una memoria successiva.

PARTE SPERIMENTALE.

Preparazione della tiosaccarina.

Usai nelle preparazioni seguenti saccarina pura del commercio p. f. 224° e resa anidra. La miscela in quantità equimolecolari della saccarina e del pentasolfuro di fosforo finamente triturata viene introdotta in palloncino e riscaldata lentissimamente a bagno di lega. Verso 180° gli orli del miscuglio cominciano ad imbrunire si ha sviluppo di acido solfidrico e deposito d'un leggero sublimato giallo chiaro sulle pareti; l'imbrunimento progredisce man mano verso il centro per essere completo verso 220°, alla quale temperatura la massa si trasforma in un liquido giallo.

Questo fenomeno segna il limite della reazione, ed è da evitare, volendo ottenere esclusivamente la tiosaccarina, un aumento anche minimo di temperatura; perchè in tal caso la reazione progredisce con diversi risultati.

Infatti allora si ha la risolidificazione della massa, seguita da

piccole deflagrazioni e da una istantanea e violenta reazione. Con questo procedimento insieme alla tiosaccarina si ha, come prodotto principale la sostanza rossa, priva d'azoto, già accennata, e di cui mi riservo di riferire in altra memoria.

Il prodotto della reazione ottenuto nelle condizioni suddette col riscaldamento, cioè spinto sino a 220°, viene estratto ripetutamente all'ebollizione con benzolo; questo per distillazione abbandona la tiosaccarina quasi pura. Il rendimento è ottimo: si ha il 90 °/₀ del calcolato teorico dopo purificazione se si opera su quantità di saccarina non maggiori di 3 grammi per volta; il rendimento è minore impiegando quantità maggiori; e fu quasi nullo in una preparazione nella quale s'erano adoperati 10 gr. di saccarina.

Cristallizza oltrechè dal benzolo, dall'etere etilico, di petrolio, dall'acetone, dall'acido acetico, dal solfuro di carbonio, dall'alcool metilico, etilico, dal cloroformio, e in generale sotto forma di aghetti prismatici di vivace colore giallo oro, che possono variamente radunarsi ed assumere aspetti differenti a seconda dei solventi e delle condizioni di cristallizzazione. Così la soluzione benzenica dà per raffreddamento lento, ciuffetti d'aghi gialli sottilissimi, e per raffreddamento rapido dei prismetti. Con la ligroina si ha una cristallizzazione ad aghetti tanto minuti da dare alla sostanza l'apparenza lanosa. Cristallizza pure, in lunghissimi aghi, dall'acqua bollente, ma questo solvente non è utilizzabile, perchè durante l'ebollizione si ha sviluppo blando di acido solfidrico comprovante la decomposizione. E' da notare che tutti questi solventi sono pure comuni alla sostauza rossa, a cui ho accennato, e quindi è assolutamente necessario evitare nella preparazione della tiosaccarina la formazione anche di tracce di detta sostanza rossa, dalla quale altrimenti sarebbe ben difficile separarla.

Le prime analisi vennero fatte con prodotto cristallizzato ripetutamente dal benzolo anidro, tenuto fuori dal contatto dell'aria, essiccato in stufa a 90° per un'ora circa. Ma non mi diedero risultati del tutto soddisfacenti. Lo divennero quando cristallizzai di nuovo il prodotto ottenuto dal benzolo che sembrava puro dal cloroformio.

Nella determinazione dello zolfo, per avere buoni risultati fu necessario usare un eccesso di acido nitrico in presenza di nitrato di bario [1], ed eseguire il riscaldamento in tre riprese per tre ore

[1] Anelli G., Gazz. chim.. 1911, *41*, I, 334.

ognuna, alle rispettive temperature di 180-190°, 240-250°, 300° circa, dopo la quale ultima aprendo non si manifesta più nè pressione interna nè le goccioline oleose osservate nelle due precedenti.

Ecco i risultati ottenuti:

1) sostanza gr. 0,1768 diedero CO_2 gr. 0,2740, H_2O gr. 0,0434
2) » » 0,2252 » » » 0,3501 » » 0,0558
3) » » 0,2694 » solfato di bario » 0,6274
4) » » 0,2223 » » » » » 0,5180
5) » » 0,3800 » azoto cm. 21,8 alla press. 753 e alla temp. 10°.

	Trovato					Calcolato per $C_7H_5O_2S_2N$
	I	II	III	IV	V	
C %	42,26	42,39	—	—	—	42,17
H »	2,75	2,77	—	—	—	2,54
S »	—	—	31,99	32,01	—	32,19
N »	—	—	—	—	6,78	7,03

La tiosaccarina si presenta come ho detto in begli aghetti gialli. p. f. 180°. E' poco solubile in acqua fredda, bene in acqua bollente ma con idrolisi, e nei solventi organici quand'è pura si comporta come ho detto sopra.

Fisiologicamente è degno di nota il fatto che contrariamente alla saccarina da cui proviene, è una sostanza molto amara.

Se in cc. 100 di acqua potabile si scioglie cgr. 1 di saccarina, si ha sapore dolce sensibilissimo; sciogliendo in un'uguale quantità di acqua una quantità pure uguale di tiosaccarina si ha sapore amaro debolissimo; mescolando uguale quantità di queste due soluzioni, la miscela possiede sapore dolce, ma molto meno marcato della prima soluzione.

Comportamento della tiosaccarina

Azione dell'acqua sulla tiosaccarina. — La tiosaccarina bollita lungamente con acqua svolge a poco a poco acido solfidrico e ripristina la saccarina da cui proviene.

Azione degli alcali sulla tiosaccarina. — La tiosaccarina si scioglie pochissimo a freddo in una soluzione al 10 % di idrato potassico. Tale soluzione di un giallo chiaro precipita per aggiunta di acido solforico diluito con sviluppo abbondante di acido solfidrico. Il precipitato dimostrasi costituito da un miscuglio di tiosaccarina e sac-

carina; quest'ultima è in quantità tanto più prevalente quanto maggiore è stato il tempo d'azione dell'alcali sulla tiosaccarina. A parità di condizione l'azione d'una soluzione di idrato sodico al 10 % si mostra più blanda.

L'azione dell'idrato potassico (10 %) sulla tiosaccarina alla temperatura d'ebullizione è molto più profonda che a freddo. Infatti se si mette a ricadere gr. 1.5 di tiosaccarina con 24 cm. di idrato potassico al 10 % la sostanza si scioglie completamente solo a prolungata ebollizione, con colorazione che sbiadisce man mano fino a scomparire totalmente. Se a tale punto si sospende l'ebollizione, si raffredda e si acidifica con acido solforico. si ha tosto un leggero intorbidamento, sviluppo intenso di acido solfidico. precipitazione dopo una decina di minuti d'una sostanza bianca cristallizzata, azotata, dal punto di fusione iniziale 160°, priva del sapore dolciastro della saccarina, solubile nei carbonati alcalini. facilmente in acqua fredda e in alcool a caldo.

Tale sostanza per ripetute cristallizzazioni dell'acqua bollente diede minutissimi prismi raccolti a ciuffetti, col punto di fusione 164°.

Poichè per le ragioni indicate nella parte generale c'era motivo di ritenere che tale sostanza fosse l'acido orto-solfoamidobenzoico, per il quale nella letteratura è indicato un punto di fusione inferiore (159°) [1] volli preparare tale acido per azione dell'alcali sulla saccarina, come già era stato fatto da altri. Il prodotto ottenuto dopo ripetute cristallizazioni dall'acqua presentò i caratteri dell'acido o solfoamido benzoico, fuse a 164°, e si dimostrò identico a quello ottenuto dalla tiosaccarina, anche con la prova del punto di fusione della miscela.

Azione de' carbonati alcalini. — Gr. 1 di tiosaccarina venne sospeso in 50 cm.^{3} d'una soluzione di carbonato sodico al 10 %, ed agitato per un'ora circa: si nota effervescenza durante la soluzione come per la saccarina. Si filtra e s'acidifica il filtrato con acido solforico diluito. Si ha un precipitato giallo abbondante, senza sviluppo di acido solfidrico Il punto di fusione di tale sostanza preso dopo ripetute cristallizzazioni in alcool dimostra essere tiosaccarina inalterata. Ripetendo l'operazione nelle medesime condizioni salvo la temperatura che si porta invece all'ebollizione della soluzione

(1) Wilson, Cen. Bl. 1904, I. 276.

per cinque ore, acidificando il filtrato come nell'operazione precedente, s'ottiene con sviluppo di acido solfidrico un precipitato bianco paglierino, che ripetute cristallizzazioni frazionate dimostrano essere un miscuglio di saccarina e tiosaccarina.

Azione dell'ammoniaca. — La tiosaccarina si scioglie in ammoniaca a freddo con colorazione giallo oro della soluzione, da cui riprecipita inalterata per acidificazione.

Riscaldata all'ebollizione per un'ora e mezza nelle medesime condizioni da risultato uguale.

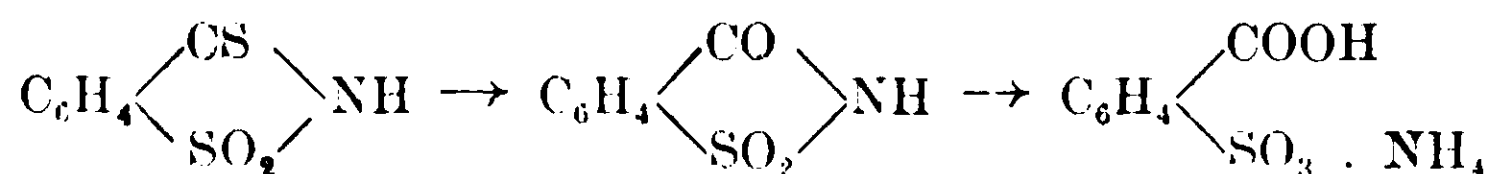
Azione degli acidi sulla tiosaccarina — L'acido cloridrico diluito e a freddo non ha azione sulla tiosaccarina e non lo scioglie; all'ebollizione invece la trasforma nel sale ammonico dell'ac. o-solfo-benzoico. Gr. 3 di sostanza vengono riscaldati a ricadere con 35 $cm.^3$ di acido cloridrico diluito a metà. La sostanza si scioglie a poco a poco con sviluppo di acido solfidrico, dando alla soluzione una colorazione arancione la quale va man mano completamente scomparendo.

Evaporando a bagno maria il liquido dopo filtrazione, s'ottiene una sostanza bianca cristallina, che trattata all'ebollizione con idrato potassico svolge spiccatamente ammoniaca. Cristallizzata, ripetutamente da pochissima acqua, ove è solubile, fornisce dei bei cristalli sotto forma di tavole rombiche, che presentano il p. f. 271°. Dubitando essere tale sostanza il sale ammonico dell'acido o-solfobenzoico, per le reazioni già accennate, preparai il sale ammonico dell'acido o-solfobenzoico facendo agire l'acido cloridrico sulla saccarina seguendo le indicazioni di Krannich [1] e ne definii il punto di fusione non riportato dall'autore che corrispose esattamente a quello della sostanza ottenuta per azione dell'acido cloridrico diluito sulla tiosaccarina, punto pure comune alla miscela di questi due corpi.

Gr. 0,2136 di sostanza diedero cm. 11,6 di N, temp. 13,° press. 747 mm. di Hg. Trovato N °/₀ 6,28. Calcolato per $C_7H_9O_5$ NS 6,39.

Inoltre i due corpi coincidono per l'aspetto cristallografico sia macro che microscopico.

Si può concludere che l'acido cloridrico diluito trasforma la tiosaccarina nel sale ammonico dell'acido o-solfobenzoico:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CS\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\right\rangle NH \rightarrow C_6H_4\left\langle\begin{matrix}COOH\\SO_3\,.\,NH_4\end{matrix}\right.$$

(1) Berich., Chem. Gesel. 33, 3485.

L'acido solforico diluito si comporta con la tiosaccarina in modo analogo all'acido cloridrico diluito.

A freddo non l'altera affatto, a caldo la decompone lentamente con sviluppo d'idrogeno solforato.

L'acido solforico concentrato a freddo la scioglie con colorazione bruna rossastra; l'acqua riprecipita da questa soluzione la tiosaccarina inalterata.

Azione dell'anidride acetica sulla tiosaccarina. — Anche l'anidride acetica trasforma la tiosaccarina in saccarina come constatai in una prova istituita allo scopo di ottenere l'acetilderivato della prima e che mi condusse invece all'acetilderivato della seconda. Probabilmente ciò è dovuto a tracce di acido acetico rimasto nell'anidride per quanto distillata prima d'usarla.

La tiosaccarina è solubile anche a freddo nell'anidride acetica. Una soluzione di gr. 2 di saccarina in gr. 9 di anidride recentemente distillata, a cui si erano aggiunte tracce di acetato sodico fuso, fu riscaldata a ricadere per due ore. Il liquido raffreddato fu gettato in acqua ove si rapprende in un prodotto gommoso giallognolo, con separazione di zolfo. Lavato fino ad eliminazione completa dell'acido acetico, essiccato e purificato dal benzolo si ottiene in cristalli microscopici costituite da tavole esagonali madreperlacee contenenti molte forme emiedriche.

Fonde a 198°, e dà all'analisi i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2240 diedero CO_2 gr. 0,3972, H_2O gr. 0,0668.

Trovato	Calcolato per $C_6H_4<^{CO}_{SO_2}>N \cdot COCH_3$
C 48,36	47,96
H 3,34	3,14

Il prodotto quindi aveva la composizione dell'acetilsaccarina. Poichè di questa sostanza in letteratura era dato il punto di fusione 193° (1) volli ritornare a prepararla.

H. Eckenrolt e G. Koerppen (2) l'avevano ottenuto per azione dell'anidride acetica sul saccarinato sodico. Io l'ho voluto preparare invece per azione diretta dell'anidride acetica sulla saccarina. Ho riscontrato il p. f. 198°, coincidente con quello del prodotto fornito dalla tiosaccarina.

(1) Berich chem. Gesell., *29*, I, 1050.
(2) L. c.

Anche la miscela dei due prodotti così ottenuti fuse a 198°.

Acido nitrico concentrato. — Reagisce a freddo sulla tiosaccarina, la quale al contatto imbrunisce prima, poi per prolungata azione dell'acido si chiarifica fino al bianco giallognolo. Per filtrazione si raccoglie un corpo amorfo, di colore giallo chiaro, che contiene azoto e che fonde fra 205-210°.

La sua insolubilità in tutti i solventi organici me ne ha impedito finora purificazione ed analisi.

Credo tuttavia si tratti di un nitroderivato della tiosaccarina, perchè il corpo ottenuto presenta ancora i caratteri della tiosaccarina stessa.

Infatti mentre è insolubile nei carbonati alcalini, è solubile negli idrati a freddo con colorazione gialla e riprecipitabile con acidi, ciò che dimostra il persistere della funzione imidica. Inoltre se lo si fa bollire con gli idrati lungamente la soluzione assume sin dal principio colorazione gialla, che sparisce prolungando l'ebollizione. Acidificando precipita una sostanza bianca con sviluppo abbondante di acido solfidrico, ciò che dimostrerebbe conservato pure nella molecola il gruppo CS. La sostanza bianca così ottenuta non corrisponde per il suo p. f. a nessuno dei pochi nitroderivati della saccarina finora conosciuti, e per tanto merita di essere ulteriormente studiata; ciò che mi propongo di fare.

Sali della tiosaccarina.

Ho già detto che la tiosaccarina, comportandosi come un acido, forma dei sali. Per ottenerli partii dal sale ammonico, dato che l'ammoniaca, come abbiamo visto, non altera la tiosaccarina, a differenza degli altri alcali.

Sale ammonico. — Si ottiene trattando per qualche tempo e a freddo un forte eccesso di tiosaccarina sospeso in ammoniaca concentrata. Il filtrato lasciato a sè per più giorni fino ad eliminazione completa dell'ammoniaca, diede il tiosaccarinato di ammonio cristallizzato in aghetti sottili giallo paglierini, solubili in acqua a freddo.

Gr. 0,1669 di sostanza diedero cm. 19,5 di azoto misurati alla temperatura di 13° e alla pressione di 741 mm.

Trovato %	Calcolato per $C_6H_4{<}{}^{CS}_{SO_2}{>}N \cdot NH_4$
N 13.38	12,91

La soluzione del tiosaccarinato di ammonio può fornire con le soluzioni dei sali dei diversi metalli pesanti i corrispondenti tiosaccarinati, che sono tutti insolubili nell'acqua. Così si ha:

con acetato di rame: precipitato bruno;

con acetato di piombo: precipitato bianco;

con cloruro ferrico: precipitato giallo.

Con i sali dei metalli alcalino-terrosi si hanno dei precipitati bianchi. Con quelli dei metalli alcalini dei giallo-paglierino.

Dei sali dei metalli pesanti ottenuti descriverò quelli di argento e di mercurio.

Sale di argento. — La soluzione del tiosaccarinato di ammonio dà con nitrato d'argento un precipitato giallo chiaro, che annerisce alla luce, insolubile in acqua, in alcool anche a caldo, dal punto di fusione 250-55°.

Gr. 0,2500 di sostanza disseccati a 100° sino a peso costante diedero CO_2 gr. 0,2526, H_2O gr. 0.0301.

Trovato %	Calcolato per $C_6H_4{<}{CS \atop SO_2}{>}N \cdot Ag$
C 27,55	27,44
H 1,35	1,32

Sale di mercurio. — Il tiosaccarinato di ammonio dà con cloruro mercurico un precipitato bianco caseoso, che annerisce sensibilmente alla luce. È insolubile in acqua a freddo e in alcool.

Gr. 0,2312 di sostanza disseccata pure a 100° diedero cm. 8 di azoto, alla temperatura di 18° e alla pressione di 758 mm. di Hg.

Trovato %	Calcolato per $C_6H_4{<}{CS \atop SO_2}{>}N \cdot Hg$
N 3,96	3.52

Sale sodico. — Venne ottenuto col metodo precedente, trattando cioè il tiosaccarinato ammonico con una soluzione concentrata di cloruro sodico: s'ottiene il sale sotto forma di squamette leggerissime giallo-paglierino solubilissime in acqua e che all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,2677 di sostanza disseccata a 100°, diedero gr. 0,0828 di solfato di sodio.

Trovato %	Calcolato per $C_6H_4{<}{CS \atop SO_2}{>}N \cdot Na$
10,01	10,39

Sale di piridina. — La tiosaccarina è solubile in piridina a freddo. Al momento della mescolanza si nota sviluppo intenso di calore, ed odore di acido solfidrico. Acidificando la soluzione così ottenuta si riottiene la maggior parte della tiosaccarina usata.

Per preparare il tiosaccarinato di piridina ho agito nel modo seguente: ho messo a contatto la tiosaccarina con poca piridina a freddo, così una parte si scioglie, mentre la maggior parte cambia colore virando il giallo arancio al giallo verdognolo.

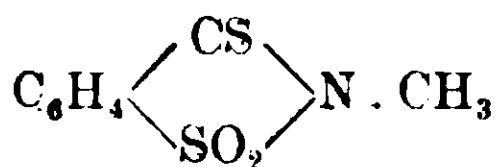
Si separa il prodotto solido per filtrazione e si cristallizza più volte dall'alcool. Si hanno così dei cristallini gialli verdognoli, a forma di piramidi, saldate fra loro alla base in modo da formare un aggregato a stella, dal punto di fusione costante 152°.

Sostanza gr. 0,2642 diedero cm. 24,2 di azoto, misurati alla temperatura di 13° e alla pressione di 747 mm. di Hg.

Calcolato per $C_{12}H_{11}O_2N_2S_2$: N 10,07. Trovato %: N 10,58.

Il tiosaccarinato di piridina è solubile in acqua difficilmente a freddo, bene all'ebollizione; si scioglie pure facilmente in eccesso di piridina a freddo.

Metiltiosaccarina

$$C_6H_4\langle{}^{CS}_{SO_2}\rangle N . CH_3$$

Si tentò preparare l'ester metilico della tiosaccarina mettendo a ricadere tiosaccarina in soluto alcoolico di potassa caustica contenente la quantità calcolata d'alcali e alla quale s'aggiunse poi a soluzione limpida la quantità necessaria di ioduro di metile. Ma, come ho già indicato, tale reazione portò invece alla trasformazione completa della tiosaccarina adoperata in saccarina, evidentemente a causa della presenza degli alcali.

Un secondo tentativo venne fatto allora eliminando la presenza degli alcali. Alla soluzione di 2 gr. di tiosaccarina (1 mol.) in benzolo si aggiunse gr. 3,798 (3 mol.) di dimetilsolfato anidro, e si fece ricadere per 3 ore. La soluzione, dapprima giallo-chiara per riscaldamento inscurisce sempre più.

Col raffreddamento si separa la metiltiosaccarina sotto forma di cristallini prismatici incolori, in piccola quantità, che vengono separati per filtrazione. Nel filtrato rimane ancora piccola quantità di metiltiosaccarina, che si può precipitare per aggiunta di etere anidro.

Il rendimento però è scarso, perchè anche in queste condizioni di esperienza si ha la trasformazione della tiosaccarina in saccarina.

Difatti distillando i due solventi si ottiene dopo ripetute cristallizzazioni la maggior parte della tiosaccarina adoperata trasformata in saccarina.

La metiltiosaccarina così ottenuta venne purificata per cristallizzazione prima dall'alcool e dopo dal benzolo. Si ha così una sostanza a punto di fusione 221°, insipida al gusto.

Gr. 0,2360 di sostanza danno gr. 0,3908 di CO_2 e gr. 0,0799 di H_2O.

Trovato °/₀	Calcolato per $C_6H_4 <\begin{smallmatrix}CS\\SO_2\end{smallmatrix}> N.CH_3$
C 45 16	45,02
H 3,76	3,32

Pavia — Istituto di Chimica generale — Maggio 1915.

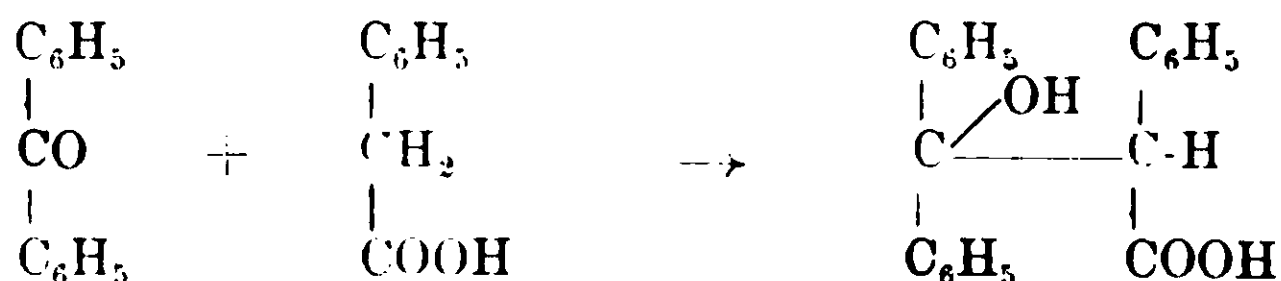
Sopra alcuni derivati dell'acido β-trifenil-lattico.

Nota di R. de FAZI.

(Giunta il 12 aprile 1915)

Per azione della luce, sopra una mescolanza di benzofenone ed acido fenil-acetico, il prof. Paternò e G. Chieffi [1] avevano ottenuto un composto dalla formula $C_{21}H_{18}O_3$, al quale attribuirono la costituzione di acido β-trifenil-lattico.

Ammisero cioè che il benzofenone e l'acido fenil-acetico si fossero combinati secondo lo schema seguente:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad + \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & OH & | \\ C & \text{———} & C\text{-}H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH \end{matrix}$$

per analogia con altre simili condensazioni che avvengono fra composti che contengono il gruppo CO e quelli che contengono il gruppo CH_2.

Dal prof. Paternò ebbi un poco di questo acido, da lui ottenuto per la prima volta, per cercare di prepararne alcuni derivati, e

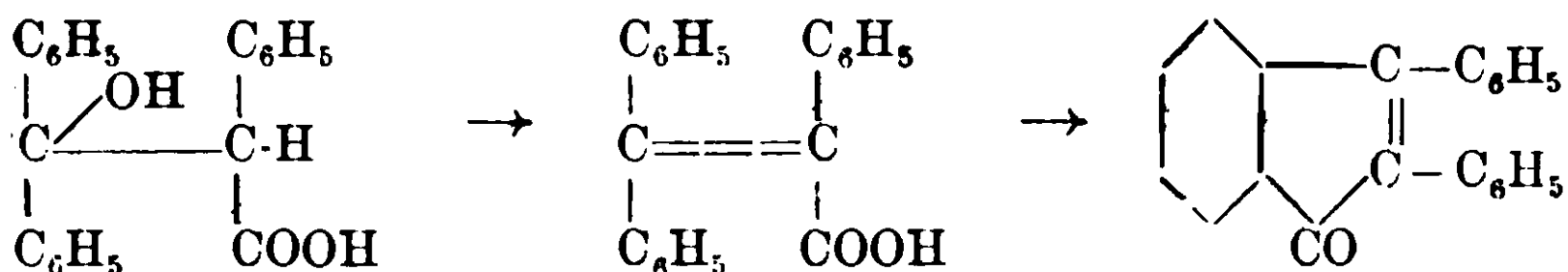
[1] Paternò e Chieffi. Gazz. chim. ital., *40* (2) 323 (1910).

per vedere se il suo comportamento chimico fosse in accordo con la formula di costituzione attribuitagli.

A questo scopo cercai dapprima di disidratare questo acido nella speranza di ottenere l'acido β-trifenil-acrilico, per confrontarlo con quello che era stato preparato da Heyl e Meyer [1].

Questi autori infatti, riscaldando a 220° il dicloro-difenil-metano con il cianuro di benzile, avevano ottenuto il nitrile dell'acido β trifenil-acrilico, che per saponificazione, trasformarono nell'ammide e poi nell'acido β-trifenil-acrilico. Lo stesso acido ottennero saponificando l'etere metilico dell'acido β-trifenil-acrilico che si forma riscaldando a 220° il dicloro-difenil-metano con l'etere metilico dell'acido fenil-acetico. In questa ultima reazione, come prodotto secondario ottennero una sostanza, in cristalli rossi splendenti, che fonde a 150-151°, e che riconobbero por α-β-difenil-indone.

Per azione dell'anidride fosforica, sull'acido del prof. Paternò, ho ottenuto il difenil-indone di Heyl e Meyer. La formazione di questo prodotto conferma la costituzione attribuita all'acido β trifenil-lattico. L'anidride fosforica avrebbe eliminato prima una molecola di acqua formando l'acido β-trifenil-acrilico poi un'altra, dando luogo alla formazione del difenil-indone, secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | \diagup OH & | \\ C \text{———} & C\text{-}H \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ C & = C \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH \end{array} \longrightarrow C_6H_4 \begin{array}{l} \text{—} C - C_6H_5 \\ \quad \| \\ \quad C - C_6H_5 \\ \text{—} CO \diagup \end{array}$$

Quantunque io non sia riuscito a trasformare l'acido β-trifenil-lattico in acido β-trifenil-acrilico, pur tuttavia ho ottenuto l'etere etilico dell'acido β-trifenil-acrilico facendo passare una corrente di HCl gassoso attraverso ad una soluzione alcoolica dell'acido β-trifenil-lattico.

Ho tentato di ottenere l'etere etilico dell'acido β-trifenil-lattico, preparando il sale d'argento di questo acido e facendovi agire lo ioduro di etile. Ho ottenuto però una sostanza, che all'analisi non dà risultati corrispondenti per l'etere etilico dell'acido β-trifenil-lattico. La piccola quantità di sostanza non mi ha permesso di fare altre ricerche per chiarire la sua costituzione.

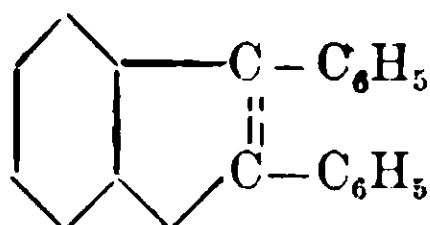
[1] Heyl e Meyer, Ber. *28*, 2787 (1895).

Ho anche tentato di fare la sintesi dell'acido β-trifenil-lattico con una reazione analoga a quella con la quale Rupe e Busolt [1] avevano preparato l'acido β-difenil-lattico.

Ho fatto agire, a caldo, il benzofenone e l'etere etilico dell'acido fenil-bromo-acetico in presenza di zinco, per ottenere l'etere etilico dell'acido β-trifenil-lattico; ma ho ottenuto un prodotto, difficile a purificarsi, sul quale, per ora, non ho fatto altre ricerche. Non avendo più acido β-trifenil-lattico, sono costretto perciò a interrompere il lavoro finchè non ne avrò preparato dell'altro.

Azione dell'anidride fosforica sull'acido β-trifenil-lattico.

α-β-Difenil-indone.

$C - C_6H_5$
$\|$
$C - C_6H_5$

Ho disciolto gr. 2 di acido β-trifenil-lattico in 800 cc. di xilene, e alla soluzione ho aggiunto poi circa gr. 10 di anidride fosforica. Ho lasciato reagire a b. m. per 5 ore. Dopo pochi minuti, la soluzione, che era incolora, è divenuta di colore giallo arancio-intenso.

Dopo avere distillato in corrente di vapore lo xilene, nel pallone rimane una sostanza semisolida, di colore granato. Estraendo questa con etere e facendo poi distillare il solvente, resta un olio che, per raffreddamento, cristallizza in prismi di colore rosso-granato.

Si discioglie, non molto, nell'alcool etilico bollente, e per raffreddamento non si deposita nulla.

Lasciando svaporare lentamente l'alcool a temperatura ordinaria, si depositano dei bellissimi prismi, ben formati, di colore rosso-rubino. Fondono a 151-153°.

Da gr. 2 di acido β-trifenil-lattico, si ottengono circa gr. 0,50 di questo prodotto.

Si dissecca a 100° e si analizza:

sostanza gr. 0,2283	CO_2 gr. 0,7453		H_2O gr. 0,1064
donde $^0/_0$	trovato	C 89,03	H 5,21
$C_{21}H_{14}O$	calcolato	C 89,40	H 4,90

[1] Rupe e Busolt, Ber. *40*, 4537 (1907).

Questa sostanza è insolubile nell'acqua; è solubile nell'alcool etilico e metilico; più solubile in acetone e in benzolo.

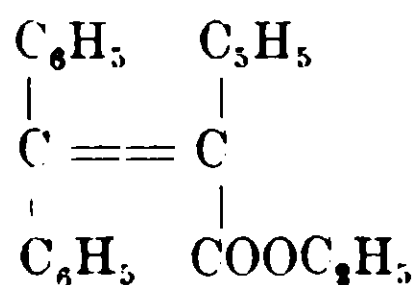
Neppure a caldo si discioglie negli idrati alcalini.

Con H_2SO_4 concentrato, a freddo, dà una bella colorazione verde-smeraldo; a caldo il colore verde passa prima al giallo-arancio, poi al rosso-rubino.

Non si decolora con anidride solforosa.

Ha caratteri identici all'α-β-difenil-indone che Heyl e Meyer [1] avevano ottenuto come prodotto secondario nella soponificazione dell'etere metilico dell'acido β-trifenil-acrilico.

Etere etilico dell'acido β-trifenil-acrilico.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_5H_5 \\ | & & | \\ C & = & C \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

Ho disciolto gr. 3 di acido β-trifenil lattico in 300 cc. di alcool etilico; ed ho fatto passare attraverso a questa soluzione, una corrente di HCl gassoso, fino a completa saturazione. La reazione avviene con svolgimento di calore, e occorre raffreddare esternamente il recipiente. La soluzione da incolora, diviene di colore giallo-scuro.

Dopo aver lasciato stare per 12 ore, a temperatura ordinaria, ho distillato l'alcool, ed ho ripreso il residuo con una soluzione diluita di bicarbonato di sodio, fino a reazione alcalina. Precipita così una sostanza polverosa, di colore grigio scuro, solubile in acqua bollente, insolubile nell'alcool.

Dalla soluzione alcoolica, per aggiunta di acqua precipita una sostanza fioccosa di colore bianco sporco.

É solubilissima in benzolo e acetone, anche a freddo.

Si cristallizza da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1). Si hanno, così, degli aghetti bianchi, che fondono a 119–120°.

La sostanza, disseccata a 100°, si analizza:

sostanza gr. 0,2081	CO_2 gr. 0,6404		H_2O gr. 0,1136
donde %	trovato	C 83,83	H 6,10
$C_{23}H_{20}O_2$	calcolato	C 84,20	H 6,10

[1] Heyl e Meyer, loc. cit.

Queste etere dà, con H_2SO_4 concentrato e freddo, una bella colorazione verde smeraldo, che, per riscaldamento, passa al rosso arancio e poi al rosso rubino.

Azione dello ioduro di etile
sul sale d'argento dell'acido β-trifenil-lattico.

Su gr. 5,2 del sale d'argento dell'acido β-trifenil-lattico, ben disseccato, in 20 cc. di alcool, ho fatto agire, a caldo, per 1 ora, cc. 15 di ioduro d'etile.

La soluzione, da incolora, diviene di colore giallo pallido, e al fondo del recipiente si deposita lo ioduro d'argento. Filtro, lavo bene con alcool bollente; poi distillo tutto l'alcool e lo ioduro d'etile, che non ha reagito. Rimane così un olio, denso, di colore rosso scuro, che per raffreddamento cristallizza. Si discioglie molto facilmente in alcool etilico.

Anche questo prodotto così ottenuto, si colora, a freddo, con H_2SO_4 concentrato, in un bel verde smeraldo; a caldo passa dal colore arancio al rosso rubino.

Si cristallizza da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1). Si hanno così, dei grossi prismi trasparenti, incolori, che fondono a 116-119°.

La sostanza, disseccata a 100°, è stata analizzata:

I	sostanza gr. 0.2419	CO_2 gr. 0,7318	H_2O gr. 0,1339
II	sostanza gr. 0 2561	CO_2 gr. 0,7746	H_2O gr. 0,1403
III	sostanza gr. 0,2390	CO_2 gr. 0,7232	H_2O gr. 0,1336

donde °/₀ trovato:

C 82,51 — 82,49 — 82,53
H 6,19 — 6,13 — 6,25

I risultati analitici ottenuti sono molto differenti dal calcolato per la formula $C_{23}H_{22}O_3$, dell'etere etilico dell'acido β-trifenil-lattico, per la quale si calcola

C °/₀ 79,8 H °/₀ 6,3

Per ora non saprei che formula attribuire a questa sostanza: esperienze che mi propongo di eseguire in seguito, potranno forse chiarirne la costituzione.

Roma - Istituto Chimico della R. Università.

Ricerche sopra i nitroderivati aromatici: solubilità allo stato solido di alcuni nitroderivati del toluene e del benzene.

Nota IV di MICHELE GIUA.

(Giunta il 19 marzo 1915)

In una nota precedente [1], esaminando alcuni miscugli binari dei nitroderivati del toluene che entrano a formare l' « olio di sgocciolamento » ottenuto nella preparazione del binitrotoluene 1 : 2 : 4, ho riscontrato la formazione di composti d'addizione dissociati completamente allo stato liquido. Questo risultato, insieme al comportamento così caratteristico e spesso contraddittorio dei nitroderivati verso varii solventi, mi ha spinto a continuare le ricerche su altri nitroderivati del toluene e del benzene.

Nella nitrazione di molti composti nitrici succede spesso, quando si formino contemporaneamente due o tre sostanze, di avere miscugli, la cui purificazione con la cristallizzazione frazionata è assai lunga e penosa. Così, per es., succede nitrando il *m*-mononitrotoluene a binitro —: il prodotto della reazione è un olio costituito da varii binitro-tolueni (almeno tre) che difficilmente si possono separare coi mezzi ordinarii. Beilstein e Kuhlberg [2] ottennero da quest'olio un γ-binitro-toluene fusibile a 60°, al quale assegnarono la formola di costituzione 1 : 3 : 4 ; ma Häussermann e Grell [3] non riuscirono, neppure con la distillazione in corrente di vapore, a ottenere i singoli componenti di cotesto olio. Solo con l'ossidazione fu loro possibile. dagli acidi binitrobenzoici corrispondenti, inferire sulla presenza in esso dell' 1 : 3 : 4 e 1 : 3 : 5 binitrotolueni.

La difficoltà, per non dire l'impossibilità che s'incontra nella separazione dei componenti, in questo come in altri casi, è da attribuire certamente a un legame più intimo che non sia quello puramente fisico della miscela.

Dei sistemi binarii studiati in questa nota, solo quello fra *α-trinitrotoluene e γ-trinitrotoluene* presenta un caso netto di formazione d'un composto dissociato allo stato liquido. Qui, come nei sistemi de-

[1] G. *45*, I. 339 (1915); cfr. anche B. *47*, 1718 (1914).
[2] A. *155*, 25 (1870).
[3] B. *27*, 2220 (1894).

scritti nella nota I, a causa della lentezza nella formazione dei composto, si ha l'esistenza d'un campo metastabile che porta all'incontro dei due rami della curva in un punto, che però non corrisponde al miscuglio eutettico, perchè il sistema presenta due temperature eutettiche che stanno notevolmente al disopra delle temperature di solidificazione di cotesto punto d'incontro. La parte quindi della curva che compete al composto è quella press'a poco parallela all'asse delle ascisse, senza un massimo pronunciato, che nel sistema descritto si estende per un intervallo di circa il 15 % nella concentrazione.

Altri tre sistemi, quello *p-mononitrotoluene-binitrotoluene 1 : 2 : 6, p-mononitrotoluene-trinitrotoluene 1:2:4:6* e *trinitrotoluene 1:2:4:6 binitrobenzene 1 : 3,* presentano pure la caratteristica accennata, ma il tratto parallelo all'asse delle ascisse è molto più limitato, nè è stato possibile decidere con l'analisi termica, quale composizione spetti al composto. L'esistenza però d'un tratto, per quanto limitato, parallelo all'asse delle ascisse, termodinamicamente argomentando, è da ascrivere alla formazione d'un composto d'addizione.

Le curve dei sistemi: *p-mononitrotoluene-binitrobenzene 1 : 3, binitrotoluene 1: 2: 4-binitrobenzene 1 : 3* e *p-mononitrotoluene-difenilamina,* presentano un semplice eutettico. L'ultimo sistema, ha un certo interesse dal punto di vista teorico, per spiegare il comportamento dei nitroderivati verso la difenilamina. Molti nitroderivati, come p. es. il *p*-mononitrotoluene, i binitrotolueni 1 : 2 : 4 e 1 : 2 : 6, i trinitrotolueni α, β e γ; il binitrobenzene 1 : 3, la tetranitrometilanilina, l'esanitrodifenilamina e varii acidi nitrobenzoici, dànno a caldo con la difenilamina, anche a concentrazioni deboli, una colorazione giallo rossastra più o meno intensa, la quale sparisce lentamente col raffreddamento ([1]). Questo comportamento può far prevedere l'esistenza di qualche composto di associazione fra nitroderivati e difenilamina. Per quanto *a priori* non sia da negare la possibilità di composti più o meno labili tra detti nitroderivati e la difenilamina, pure il fatto che l'andamento del sistema *p-mononitrotoluene-difenilamina* da me studiato è perfettamente normale, fa escludere una interdipendenza fra colorazione e composto ipotetico.

([1]) Questa colorazione fra difenilamina e trinitromesitilene è stata già notata da R. Ciusa [cfr. G. 42, I, 563 (1912)]. Il sistema binario difenilamina-nitronaftalina è stato descritto da Battelli e Martinetti [Atti R. Accad. Scienze di Torino, 20, 1058 (1885)]; ma gli A.A. non accennano affatto a questa colorazione.

Le ricerche di Bruni e Berti [1] e di Bruni e Sala [2] hanno mostrato apoditticamente come la possibilità della formazione di composti d'addizione fra polinitroderivati aromatici e solventi — tali l'acido formico e l'acetonitrile — in cui quelli sono più o meno fortemente dissociati, non si possa decidere con sicurezza.

La curva di congelamento del sistema : *p*-mononitrotoluene-difenilamina, riportata più oltre, esclude la formazione d'un composto d'addizione fra queste due sostanze. Era mia intenzione continuare l'esame dei miscugli binarii fra i nitroderivati sopraccennati, che dànno a caldo con la difenilamina una colorazione giallo rossastra, ma lasciando questo Laboratorio ho sospeso momentaneamente coteste ricerche.

Per cinque sistemi mi sono valso del metodo comune crioscopico, per gli altri due del metodo termico, adoperando sempre 10 gr. di miscela.

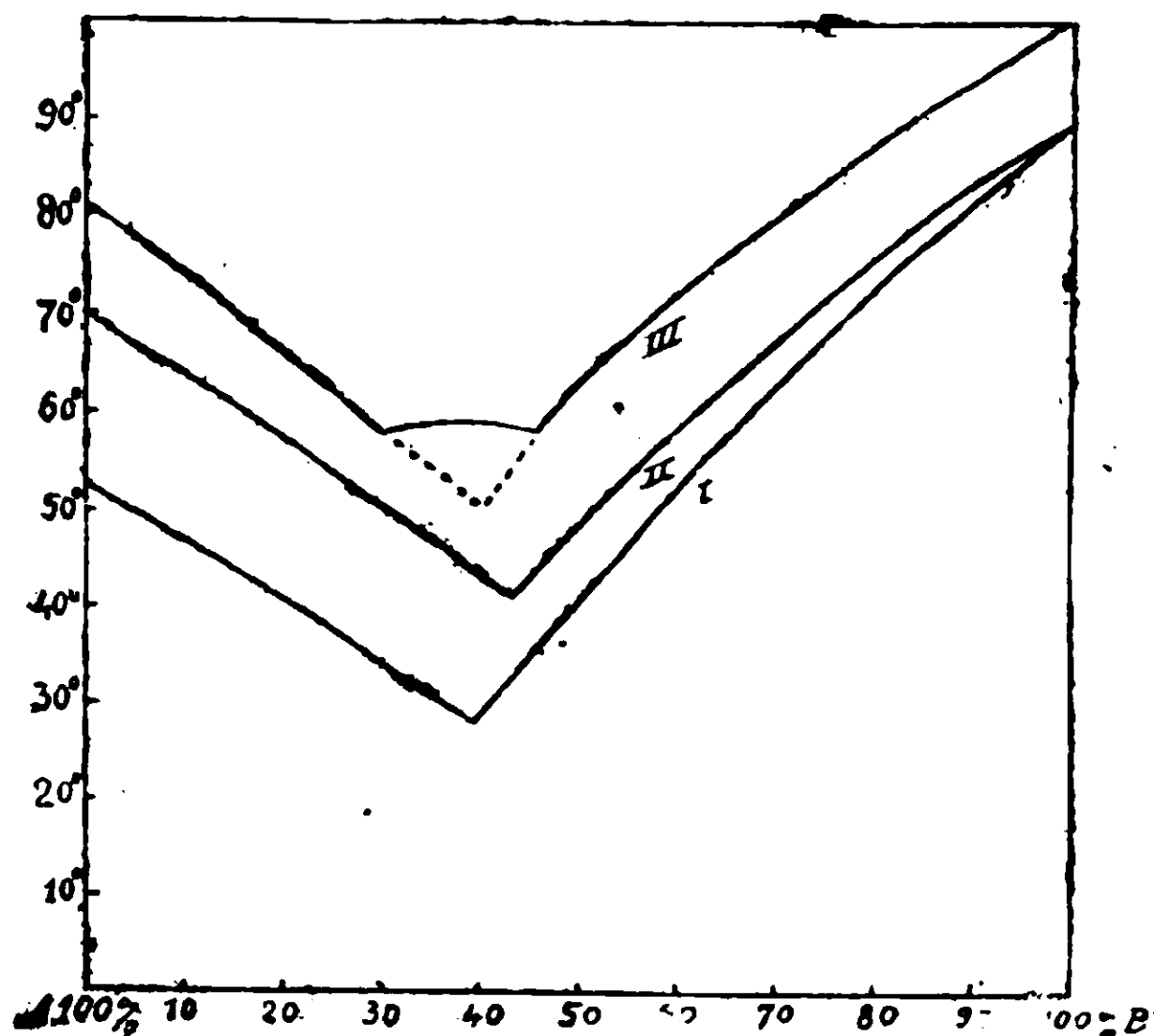



Figura 1.

([1]) Bruni e Berti, G. *30*. II, 76 e 317 (1900).
([2]) Bruni e Sala, G. *34*, II, 479 (1904).

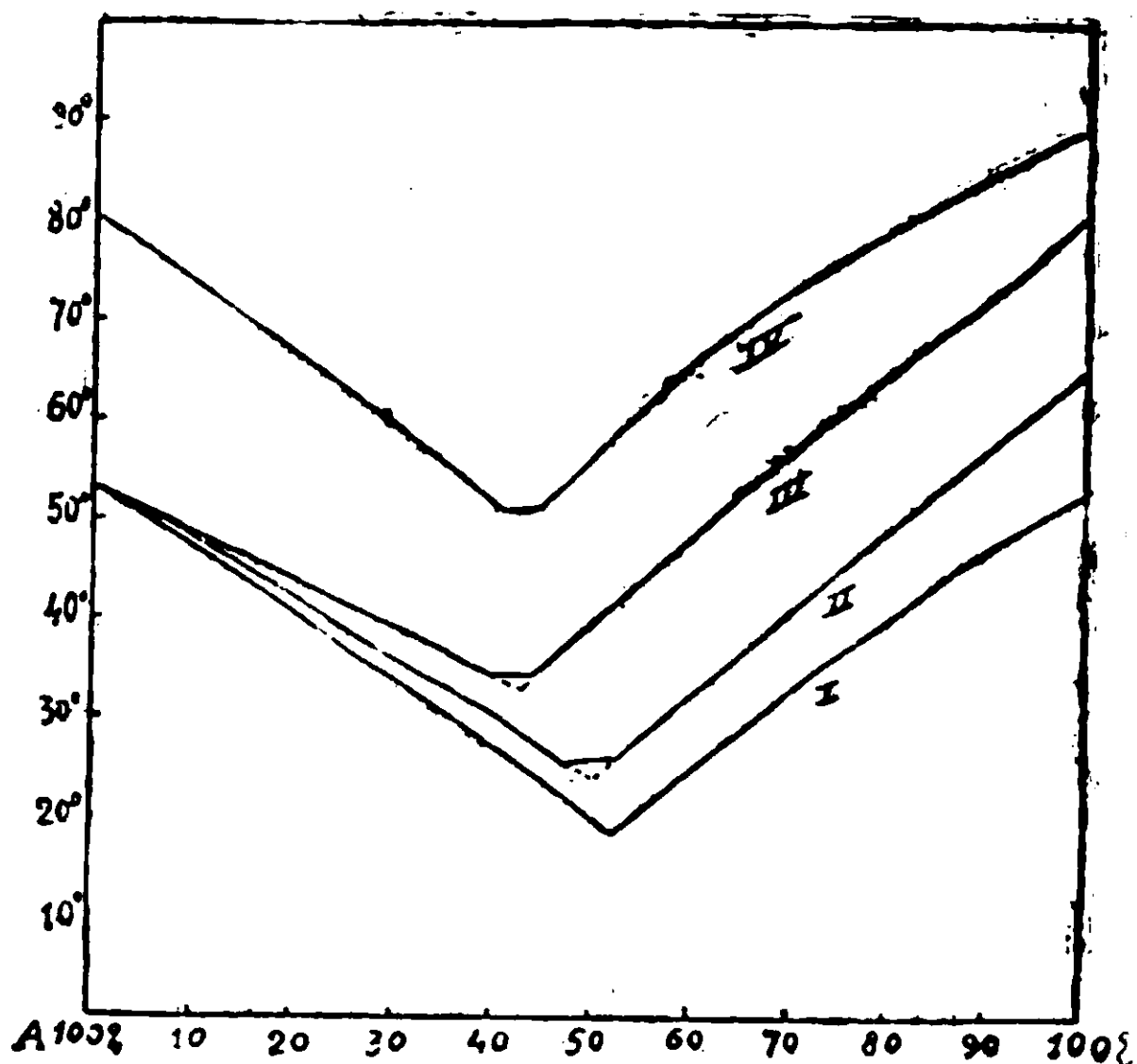



Figura 2.

Sistema α-trinitrotoluene-γ-trinitrotoluene.

(Fig. 1, III)

Quantità di α-trinitro-toluene in gr.	Quantità di γ-trinitro-toluene in gr.	% in peso di α-trinitro-toluene	% in peso di γ-trinitro-toluene	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9.2185	0	100	0	80°.6	—
»	0.5749	94.13	5.87	77	—
»	1.3534	87.20	12.80	72 .8	—
»	2.1364	81.18	18.82	68 .6	—
»	2.5255	78.49	21.51	66 .9	—
»	3.0214	75.32	24.68	64 .35	55°.5
»	3.7596	71.03	28.97	60 .7	56
»	4.4208	67.59	32.41	57 .6	56.75
»	5.0766	64.48	85.52	(54 .3)	58.1
»	5.5758	62.30	37.70	(52)	58.5
»	6.0830	60.24	39.76	—	59
»	6.6629	58.07	41.93	(50 .9)	5 8.75
»	7.3758	55.54	44.46	(53 .6)	58.5
»	8.4460	52.75	47.25	58 .7	58.2
0	10.1960	0	100	101°.5	—
0.4334	»	4.06	95.94	98	—
0.8682	»	7.85	92.15	95 .6	—
1.9046	»	15.73	84.27	90 .25	—
2.9528	»	22.45	77.55	85 .1	—
4.3074	»	29.70	70.30	80 .75	56°.85
5.3429	»	34.38	65.62	77 .5	57 .5
7.4494	»	42.23	57.77	70 .8	57 .5
8.4329	»	45.26	54.74	67 .3	57 .5
10.0851	»	49.70	60.30	63 .5	57 .5
6	»	4 .	46.30	58 .2	57 .5

La curva di congelamento di questo sistema indica la formazione d'un composto d'addizione fra tre molecole di α-trinitrotoluene e due di γ-trinitrotoluene, per cui si calcola 60 % del primo e 40 % del secondo. L'eutettico fra l'α-trinitrotoluene e il composto fonde a 56°,75, quello fra il composto e il γ-trinitrotoluene fonde a 58°,2.

Sistema p-mononitrotoluene-binitrotoluene 1 : 2 : 6.

(Fig. 2, II)

% di mononitro-toluene	% di binitro-toluene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica	Fermate eutettiche in minuti sec.
100	0	53°	—	—
95	5	50.4	—	—
90	10	47.6	—	—
80	20	41.9	25°.45	49
70	30	36.2	25.40	98
65	35	33.6	25.55	104
60	40	30.8	25.55	138
55	45	27.9	25.65	178
54.69	45.31	27.2	25.55	180
50	50	24	25.65	124
45	55	27.9	25.65	122
40	60	32	25.65	125
30	70	40.3	25.65	57
20	80	48.75	—	—
10	90	56.7	—	—
5	95	60.6	—	—
0	100	65	—	—

In questo sistema il tratto parallelo all'asse delle concentrazioni è molto ristretto, tanto che neppure l'analisi termica permette, dalle fermate eutettiche, di stabilire la composizione del composto. Per tre molecole di mononitrotoluene (53,1 %) e due di binitro (56,9 %), la temperatura di fusione del composto e quella dell'eutettico fra il composto e il mononitro coincidono.

Sistema p-mononitrotoluene-trinitrotoluene 1 : 2 : 4 : 6.

(Fig. 2, III)

°/₀ di mononitro-toluene	°/₀ di trinitro-toluene	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica	Fermate eutettiche in minuti sec.
100	0	53°	—	—
95	5	51 .2	—	--
90	10	48 .35	—	—
80	20	43 .5	33°.85	64
70	30	39 .65	33 .85	150
65	35	37	33 .95	160
60	40	33 .4	34 .05	202
58	42	33 .05	34 .05	195
55	45	33 .4	34	193
50	50	39 .85	34 .1	220
45	55	44 .2	34 .1	180
40	60	48 .6	34 .1	107
30	70	56 .45	34 .2	46
20	80	64 .9	—	—
10	90	72 .3	—	—
5	95	76 .8	—	—
0	100	80 .6	—	—

Nel sistema *p*-mononitrotoluene-α-trinitrotoluene è stato possibile delimitare sperimentalmente il campo metastabile, come si vede nella tabella seguente. Il tratto parallelo all'asse delle concentrazioni che si estende per circa il 5 °/₀, indicherebbe la formazione d'un composto fra tre molecole di mononitro (54,69 °/₀) e due di trinitro (45,31 °/₀); ma, come nel caso precedente, la temperatura che compete al composto giace nella temperatura spettante all'eutettico fra detto composto e il trinitrotoluene. Le fermate eutettiche mostrano nel tratto parallelo una linea quasi continua che non è stato possibile definire nelle due fermate massime.

I dati del campo metastabile sono i seguenti:

°/₀ di trinitrotoluene	35,2	36.5	37,73	40.83	41,86	44,29	46,32
Inizio d. solidif.	36°,5	35°,9	35°,2	33°,6	33°,2	33°,4	36°,15
Fine d. solidif.	33°,95	34°	34°	34°,05	34°,05	34°,05	34°,05

Sistema α-trinitrotoluene-binitrobenzene 1 : 3.

(Fig. 2, IV)

Quantità di trinitro-toluene in gr.	Quantità di binitro-benzene in gr.	% in peso di trinitro-toluene	% in peso di binitro-benzene	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
12.8588	0	100	0	80°.6	—
»	2.5287	85.59	16.41	74 .2	—
»	3.7728	77.39	22.61	68 .7	—
»	6.8392	65.29	34.71	64 .6	51°.1
»	8.6635	59.74	40.26	55 .5	51 .2
»	9.7283	56.94	43.06	50 .75	51
»	11.0131	53.77	46.23	—	51
»	13.2131	49.34	50.66	52	51
0	10.5831	0	100	89° 4	—
0.6332	»	5.65	94.35	86 .2	—
1.7429	»	14.18	85.82	82	—
2.5757	»	19.57	80.43	79 .1	—
3.4379	»	24.52	75.48	76	—
4.3334	»	30.43	69.57	73 .1	—
5.3867	»	33.72	66.28	69 .8	—
6.7115	»	38.81	61.19	65 .9	51°

Anche in questo sistema, per una concentrazione limitata si ha l'accenno alla formazione d'un composto d'addizione dissociato nei componenti allo stato liquido. Per il composto 1-trinitrotoluene + 1-binitrobenzene si calcola 57,44 % di trinitrotoluene e 42,56 % di binitrobenzene.

Sistema p-mononitrotoluene-binitrobenzene 1 : 3.

(Fig. 1, I)

Quantità di p.mono-nitrotoluene in gr.	Quantità di binitro-benzene in gr.	% in peso di p mono-nitrotoluene	% in peso di binitro-benzene	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9.9856	0	100	0	53°	—
»	0.5050	95.19	4.81	48 .9	—
»	1.5998	86.18	13.82	44 .4	—
»	2.5918	79.40	20.60	40 .6	29°.8
»	3.3894	74.65	25.35	38 .25	29 .5
»	4.3264	69.77	30.23	33 .5	29 .5
»	6.0752	62.17	37.83	29 .8	29 .7
»	6.8704	59.24	40.76	29	29 .5
5.4259	4.9162	52.47	47.53	32°.5	30°.5
7.0141	»	58.79	41.21	29 .2	29 .5
8.3295	»	62.95	37.05	30 .9	29 .5
9.5165	»	65.94	34.06	33 .1	29 .7
0	8.3922	0	100	89°.4	—
1.2498	»	12.96	87.14	78 .3	—
2.1253	»	20.20	79.80	72 .7	—
4.1577	»	33.13	66.87	60 .25	—
5.5176	»	39.66	60.34	50 .8	—
6.3580	»	43.11	56.89	49 .2	29°.5
8.5355	»	50.41	49.59	37 .8	29 .7

I due rami della curva del sistema s'incontrano in un punto eutettico che solidifica alla temperatura di 29°,5; questo eutettico ha però due temperature di solidificazione, come si vede dai dati surriportati.

Sistema binitrotoluene 1 : 2 : 4-binitrobenzene 1 : 3.

(Fig. 1, II)

Quantità di biuitro-toluene in gr.	Quantità di binitro-benzene in gr.	°/₀ in peso di binitro-toluene	°/₀ in peso di binitro-benzene	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
9.7564	0	100	0	71°	—
»	0.4552	95.64	4.36	67 .25	—
»	0.7052	93.26	6.74	65 .5	—
»	1.2911	88.32	11.68	62 55	—
»	2.4646	79.37	20.63	57 .2	42°.3
»	3.0553	76.15	23.85	54 .75	42 .05
»	3.5423	73.37	26.63	52 .7	42 .25
»	4.7182	67.40	32.60	47 .75	42 .8
»	6.2347	61.01	38.99	43	42 .9
»	7.6972	55.89	44.11	42 .1	42 .75
0	9.8374	0	100	89°.4	—
1.0144	»	9.34	90.66	83 .3	—
1.4574	»	12.9	87.1	81	—
2,3968	»	19.6	80.4	76	—
3.0208	»	23.5	76.5	73	—
4.2420	»	30.13	69.87	67 .3	—
6.1004	»	38.27	61.73	59 .6	—
7.3669	»	42.83	57.17	55	42°.3
9.3706	»	48.78	51.22	48 .6	42 .9
10.6634	»	52	48	45 .4	42 .9
12.0723	»	55.09	44.91	42 .2	43

Il sistema presenta un punto eutettico alla temperatura di 42°,9; cotesto eutettico ha due temperature di congelamento, come nel caso precedente.

Sistema p-mononitrotoluene-difenilamina.

(Fig. 2, I)

Quantità di mononitrotoluene in gr.	Quantità di difenilamina in gr.	% in peso di mononitrotoluene	% in peso di difenilamina	Inizio della solidificazione	Fine della solidificazione
11.0006	0	100	0	53°	—
»	1.5880	87.39	12.61	45 .8	—
»	2.4938	81.51	18.49	41 .6	—
»	3.6606	75.04	24.96	37 .75	—
»	4.7956	69.65	30.35	34 .40	18°.4
»	7.2260	60.36	39.64	27 .75	18 .5
»	9.1066	54.71	45.29	22 .8	18 .5
0	10.2989	0	100	52°.5	—
1.3367	»	11.48	88.52	45 .5	—
2.3318	»	18.46	81.54	41	—
3.1366	»	23.34	76.66	37 .5	—
5.0366	»	32.84	67.16	31	18°.3
6.3090	»	37.96	62.04	26 .45	18 .5
8.3894	»	44.89	55.11	19 .6	18 .5
9.7293	»	48.57	51.43	18 .5	18 .5
11.7784	»	53.35	46.65	21 .3	18 .5

Il sistema presenta un eutettico che solidifica a 18°,5. Tutte le miscele sperimentate a caldo si coloravano in giallo-rosso. Anche piccole quantità del nitroderivato bastano per produrre a caldo una colorazione giallo-rosea della difenilamina.

Milano — Labor. chimico della Società d'Incoraggiamento. Marzo 1915.

Relazione fra il punto d'ebollizione e la costituzione.

Nota di L. CASALE

(Giunta il 14 maggio 1915)

Nel 1842 Kopp credette d'aver costretti i punti di ebollizione — pochi dati e spesso inesatti — delle sostanze organiche allora note, entro i limiti di una legge semplice e generale: *ad uguali differenze nella composizione chimica delle sostanze organiche corrispondono uguali differenze nei punti di ebollizione.* E, considerando le temperature come grandezze puramente additive, stabilì che in una serie omologa qualunque l'aumento di temperatura dovuto all'addizione di un $-CH_2-$ ha un valore costante di 19°. Ma alle forti obiezioni de' suoi contemporanei e specialmente di W. Schröder, il quale gli faceva osservare come secondo la sua affermazione l'acido butirrico e l'acetato di etile, composti metameri, avrebbero dovuto avere lo stesso punto di ebollizione, mentre in realtà il primo bolliva ad una temperatura superiore di 80° a quella del secondo, egli non seppe rispondere in modo esauriente, e, pur difendendo vigorosamente la maggior parte delle sue conclusioni, fu costretto a limitare il campo della loro validità.

La scoperta di numerose nuove sostanze organiche e quindi l'aggiunta di altri termini a ciascuna serie delineò con maggior precisione le regolarità notate nei punti di ebollizione. Dopo vari tentativi di formole (Goldstein, Mills, Hinrichs.....) di limitatissima applicazione, J. Walker [1] propose la seguente relazione fra la temperatura assoluta — T — di ebollizione ed il peso molecolare — M — del composto

$$T = a M^b$$

dove a e b sono costanti arbitrarie. Questa formola applicata a diverse serie omologhe si dimostra troppo insufficiente per molti termini ed in ispecie pei primi.

Nell'anno 1899 E. Boggio-Lera [2] modificò nel seguente modo la formola di Walker

$$T = K \sqrt{M + C}$$

in cui K e C sono costanti scelte per ciascuna serie, ma, mentre K

[1] Journ. Chem. Soc., 1894, p. 193.
[2] Gazz. Chim., XXIX [1], 441.

pur variando per ciascuna serie, s'aggira sempre intorno al valore della costante a di Walker, C assume valori assai diversi, da -78 a $+81$. Questa formola rappresenta meglio di quella di Walker le temperature di ebollizione di molte serie omologhe, ma anch'essa esclude i primi termini di tutte le serie.

H. Ramage [1] (1904) introdusse nella formula di Walker un concetto nuovo e correttivo, il numero n degli atomi di carbonio. La sua formola

$$T = a \sqrt{M(1-2^{-n})}$$

dà infatti le paraffine con maggiore esattezza di quella di Walker per i termini inferiori, ma come quest'ultima si innalza troppo per quelli superiori.

Lo scorso anno (1914) S. Sugden [2] elaborò a sua volta la formola di E. Boggio-Lera e la rese valida per tutti i termini di molte serie omologhe, introducendo la somma algebrica di due rapporti in luogo della costante entro limiti più vasti e dando alla seconda oscillazioni amplissime, da -2038 a $+890$. La sua formola

$$T = a\sqrt{M} + \frac{b}{\sqrt{M}} + \frac{a}{b} M$$

risultato di puri calcoli, non apporta nessuna luce alla risoluzione del problema. E nessuna luce potrà mai apportare qualunque altra formula esprimente il punto di ebollizione solo in funzione del peso molecolare. Per le quattro formole sopra esposte vale ancora l'appunto che già fu mosso a Kopp da' suoi contemporanei: una formola che sia solo funzione del peso molecolare e non dipenda affatto dal modo con cui i gruppi atomici sono collegati, non potrà mai spiegare alcuna specie di isomeria, nè lasciar sperare che a tale spiegazione conduca mediante opportune correzioni. E se si pensa al grande numero degli isomeri che possono corrispondere allo stesso peso molecolare, numero, che per l'idrocarburo. $C_{35}H_{72}$ una teoria non ancora smentita prevede superiore ai quattro miliardi, si vede facilmente come sia pure limitato il campo compreso dalle suddette formole.

Su criteri affatto diversi si basa la formola che S. Young [3] propose nel 1905

[1] Cambridge Philos. Soc. Proc., (1909), *12* 445.
[2] Chem. News, 110 (1914), 152.
[3] Journ. Chem. Phys., III (1905), 250.

$$\Delta = \frac{144,86}{T^{0,0148}\sqrt{T}}$$

in cui Δ indica la differenza fra i punti di ebollizione di due termini adiacenti, in funzione della temperatura assoluta di ebollizione T del termine che precede. L'autore assume poi come punto d'ebollizione del metano 106,75, temperatura alquanto inferiore a quella osservata. Questa formola stabilita partendo dalle paraffine, prevede i punti d' ebollizione dei composti di questa serie con esattezza meravigliosa, ma malgrado i tentativi dell'autore la sua applicazione non è più sicura per le altre serie, nè tanto meno corrisponde, nella forma data, alle esigenze dell'isomeria. Essa però, malgrado il numero elevato delle costanti (106,75 ; 144,86 ; 0,0148 ; $\sqrt[2]{}$), presenta sulle altre formole, dal punto di vista delle teorie chimiche, innegabili vantaggi.

Mi pare tuttavia che ad essa si possa sostituire la seguente

$$\Delta = \frac{109,2}{n^a}$$

dove l'innalzamento della temperatura d'ebollizione dovuto alla sostituzione di un —H con un —CH_3 è dato in funzione della temperatura del metano 109.2 e del numero n degli atomi di carbonio. Unica costante arbitraria sarebbe a. Questa formola, al vantaggio d'un'estrema semplicità, accoppierebbe quello di poter comprendere nel campo della sua validità anche i punti di ebollizione dei composti isomeri.

Ramage ritiene che i termini inferiori degl'idrocarburi saturi non si debbano considerare come veramente omologhi, e Young, accogliendo l'opinione di Ramage, distingue le serie omologhe in due gruppi. Nelle paraffine il propano sarebbe l'ultimo termine del primo gruppo ed il primo del secondo. Mi pare che queste considerazioni abbiano un certo peso e meritino di essere alquanto sviluppate.

Se si considerano i composti CH_4,$CH_3.CH_3$,$CH_2(CH_3)_2$,$CH(CH_3)_3$, $C(CH_3)_4$ si vede che essi costituiscono una serie continua, in cui da un termine si passa all'altro sostituendo successivamente un gruppo metilico ad un atomo d'idrogeno del metano. In quest'altra serie invece $CH_3.CH_2.CH_3$,$CH_3(CH_2)_2.CH_3$,$CH_3.(CH_2)_3.CH_3$,..... ciascun termine si differenzia dal precedente di un gruppo metenico centrale ed il

propano, che è *uno* dei termini della prima serie, costituisce il primo termine della seconda serie. È lecito supporre che l'innalzamento del punto di ebollizione nel passaggio ad un omologo superiore sia in qualche modo proporzionale alla forza con cui il gruppo aggiunto viene attirato all'atomo o agli atomi di carbonio cui si lega. E questa forza si manterrà pressochè costante per tutta la seconda serie, mentre varierà in modo continuo per ciascun termine della prima a cominciare dall'etano. In questa infatti i metili sostituenti si legano successivamente ad un $-CH_3$, ad un $-CH_2-$, ad un $=CH-$, ad un $=C=$. Nella formola ora proposta a sarebbe proporzionale a questa forza ed i valori da me calcolati sono rispettivamente 0,61; 0,675; 0,74; 0,805. Il valore di $a = 0{,}675$, calcolato per il propano nella prima serie, vale poi anche per tutti i termini della seconda, cosicchè la temperatura di ebollizione di un termine qualunque di questa, $C_n H_{2n+2}$, è data senz'altro dalla formola

$$\sum \frac{109.2}{n^{0,675}}$$

Per un termine della prima serie invece, ad esempio per il tetrametilmetano, il punto d'ebollizione sarà dato dalla formola $\sum \frac{109{,}2}{n^{0.805}}$ dove è $n = 5$, numero degli atomi di carbonio. Per $n=1$, sia dall'una serie che dall'altra, rimane determinato il punto d'ebolizione del metauo (109°,2). Quando invece si tratti di un idrocarburo saturo, che appartenga contemporaneamente all'una ed all'altra serie, come ad esempio il composto:

$$CH_3.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2$$

il punto d'ebollizione si può calcolare partendo dall' idrocarburo fondamentale, nel caso nostro dal butano, cui s'aggiungono successivamente gli aumenti dovuti ai metili sostituenti colla costante sopra stabilita. Nel nostro esempio il punto d'ebollizione sarebbe dato da

$$\frac{109{,}2}{1^{0,675}} + \frac{109{,}2}{2^{0,675}} + \frac{109{,}2}{3^{0,675}} + \frac{109{,}2}{4^{0,675}} + \frac{109{,}2}{5^{0,74}} + \frac{109{,}2}{6^{0,74}}$$

dove la somma dei primi quattro termini ci dà il punto d'ebollizione del butano e la somma degli altri due, l'innalzamento dovuto ai due gruppi metilici legati ad un $=CH-$.

Nella seguente tabella (N. 1) sono dati i punti d'ebollizione degli idrocarburi saturi a catena normale, calcolati col criterio suesposto,

accanto ai punti di ebollizione, calcolati per la stessa serie, da Young e da Sugden in base alle loro formole.

Osservazioni alla tabella N. 1.

Per la scelta dei punti di ebollizione io ho accettati integralmente i criteri di Young, fatta eccezione di qualche piccola modificazione tratta da ricerche posteriori all'articolo di questo autore. Per i due primi termini ho quindi scelti i valori di Olszewski; per il propano, il valore trovato da Lebeau; per il butano, la media dei valori trovati da Lebeau e Kuenen; per gli altri, ho mantenuti i valori riportati da Young.

TABELLA N. 1.

	T osservata	YOUNG		SUGDEN		CASALE	
		T calcolata	Differenze	T calcolata	Differenze	T calcolata	Differenze
CH_4	109,0	106,75	+ 2,25	109,5	+ 0,5	109,2	+ 0,2
C_2H_6	180.0	177 7	— 2,3	181.4	+ 1,4	180.75	+ 0,75
C_3H_8	228,5	229,8	+ 1,3	232,2	+ 3,7	229,6	+ 1,1
C_4H_{10}	272,5	272,6	+ 0,1	274.0	+ 1,5	272,45	— 0,05
C_5H_{12}	309,3	309,4	+ 0,1	309.2	— 0,1	309,3	—
C_6H_{14}	341,95	341,95	—	340,9	— 0,05	341,9	— 0,05
C_7H_{16}	371,4	371,3	— 0,1	369,5	— 1,9	371,3	— 0,1
C_8H_{18}	398,5	398,1	— 0,4	395,9	— 2,6	398,15	— 0,35
C_9H_{20}	422 5	422.8	+ 0.3	420,3	— 2,2	422,9	+ 0,4
$C_{10}H_{22}$	446,0	445,8	— 0,2	443.2	— 2,8	446,0	—
$C_{11}H_{24}$	467.5	467,4	— 0,1	464,6	— 2,9	467,6	+ 0,1
$C_{12}H_{26}$	487,5	487,6	+ 0,1	485.1	— 2,4	488,0	+ 0,5
$C_{13}H_{28}$	507.0	506,8	— 0,2	504,5	— 2,5	507,35	+ 0,35
$C_{14}H_{30}$	525,5	525,0	— 0,5	522,9	— 2,6	525,75	+ 0,25
$C_{15}H_{32}$	543,5	542,3	— 1,2	540,5	— 3,0	543,35	— 0,15
$C_{16}H_{34}$	560,5	558,8	— 1,7	557,5	— 3,0	560,10	— 0,4
$C_{17}H_{36}$	576,0	574,7	+ 1,3	574,1	— 1,9	576,25	+ 0,25
$C_{18}H_{38}$	590.0	589,9	— 0,1	590,9	+ 0.9	591,75	+ 1.75
$C_{19}H_{40}$	603,0	604,5	+ 1,5	605.4	+ 2,4	606,7	+ 3,7
		Differ. m. = 0,72		Differ. m. = 2,01		Differ. m. = 0,55	

Si veda come il punto d'ebollizione del nonadecano, calcolato colla mia formola, differisce sensibilmente da quello osservato. Ma può sorgere il dubbio che quest'ultimo, data l'alta temperatura sotto la pressione atmosferica, non abbia l'attendibilità dei valori trovati

da Kraft stesso per i termini precedenti, dubbio, che riceve una conferma teorica dalla legge di Ramsay e Young, secondo la quale, per sostanze chimicamente affini, il quoziente $\frac{T_1}{T_2}$ (in cui T_1 e T_2 indicano le temperature assolute di ebollizione di una sostanza a due diverse pressioni) si mantiene costante. Infatti, confrontando i punti d'ebollizione del pentadecano, dell'esadecano, dell'eptadecano, dell'octadecano, del nonadecano, osservati alla pressione di 760 mm. ed alla pressione di 15 mm. si hanno i seguenti rapporti:

	T_1	T_2	$\frac{T_1}{T_2}$
$C_{15}H_{32}$	543,5	418,0	1,3003
$C_{16}H_{34}$	560,5	430,0	1,3020
$C_{17}H_{36}$	576,0	443,0	1,3002
$C_{18}H_{38}$	590,0	454,5	1,2982
$C_{19}H_{40}$	603,0	466,0	1,2940

Il descrescere degli ultimi rapporti e dell'ultimo in ispecie indica evidentemente che i punti d'ebollizione di quei composti, quali furono osservati alla pressione atmosferica, sono più bassi di quelli che si dovrebbero trovare in assenza di cause perturbatrici. Possiamo calcolare questi ultimi moltiplicando le temperature di ebollizione osservate alla pressione di 15 mm. per il rapporto medio di 1,3: otteniamo 591° per il $C_{18}H_{38}$ e 606° per il $C_{19}H_{40}$, valori in accordo con quelli da me calcolati.

Nella tabella che segue (N 2) sono raccolti i punti d'ebollizione di quasi tutti gli idrocarburi saturi a catena ramificata finora studiati. Sebbene in questo campo la scarsità dei dati, che si limitano sovente ad una sola osservazione, non permettano la selezione resa possibile nelle paraffine normali, si veda tuttavia l'esattezza con cui la maggior parte dei valori osservati sono previsti dalla formola data.

Tabella N. 2.

	T osservata	T calcolata	Differenze
$CH(CH_3)_3$	262,5	262,35	— 0,15
$CH_3 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	300,95	301,95	+ 1,00
$C(CH_3)_4$	282,5	282,5	—
$CH_3 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_3$ CH_3	337,0	338,3	+ 1,3
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	335.0	334,65	— 0,35
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3)_3$	322,0	321,4	— 0,60
$(CH_2)_2 . CH . CH(CH_2)_2$	331,0	330,65	— 0,35
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_2)_2$	364,15	364,15	—
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2CH_3$ CH_3	367.5	367,75	+ 0,25
$(CH_3CH_2)_2 . CH . CH_2 . CH_2$	367,0	367,6	+ 0,6
$(CH_3)_2C . CH_2 . CH_2 . CH_3$	351,0	351,2	+ 0,2
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH . (CH_3)_2$	356,0	356,8	+ 0,8
$CH_3 . CH_2 . C(CH_2)_2 . CH_2 . CH_2$	359,5	358,15	— 1,35
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$	391,0	391,15	+ 0,15
$CH_3 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ CH_3	393.6	394,6	+ 1,0
$(CH_3)_2 . CH . CH_2CH . CH_2CH_3$ CH_3	386,75	387,55	+ 0,8
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	381.5	383,9	+ 2,4
$CH_3 . CH_2 . CH . CH . CH_2 . CH_3$ CH_3 CH_3	389.5	391,15	+ 1.65
$(CH_3)_2 . CH . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3$ CH_3	386,9	387,5	+ 0,6
$(CH_3)_2 . CH . CH . CH_2 . CH_3$ C_2H_3	387,0	387,6	+ 0.6
$(CH_3)_2 . CH(CH_2)_4 . CH . (CH_3)_2$	432,5	432,6	+ 0,1
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_3$ CH_3	433,5	435.9	+ 2,4

Errore m. = 0,75

La formola ora proposta, tenendo conto delle proprietà costitutive dei composti, estende la sua validità anche agli idrocarburi della serie etilenica. Quando nell'etilene $CH_2{=}CH_2$ si sostituisca un atomo di idrogeno con un metile, questo verrà attirato dal residuo $—CH{=}$ con una forza assai maggiore che non in assenza del doppio legame;

e ciò si spiega colla diversità della della carica elettrica esistente nei due gruppi metenici.

Il valore della costante a è in questo caso 0,615. Se anche il secondo atomo di idrogeno viene sostituito da un metile, allora a avrà per tutti e due i gruppi metilici il valore immediatamente superiore, cioè di 0.675: analogamente alla norma seguita nelle paraffine. Per le sostituzioni nei gruppi che non posseggono legame etilenico valgono naturalmente le regole date a proposito degli idrocarburi saturi. Così ad esempio la temperatura d'ebollizione del propilene $CH_3.CH{=}CH_2$ sarà data dal punto d'ebollizione dell'etilene, più $\frac{109.2}{3^{0,615}}$. Per passare da quello all'α-butilene si aggiunge un CH_2 centrale e perciò l'aumento di temperatura sarà determinato secondo quanto si è detto a pag. 570. Se poi nell'etilene si sostituiscono tutti e due gli atomi di idrogeno di un $CH_2{=}$ con gruppi metilici, per entrambe le sostituzioni la costante a avrà il valore di 0,675 ed il composto $(CH_3)_2C{=}CH_2$ bollirà ad una temperatura uguale a $\left(170.5 + \frac{109,2}{3^{0,675}} + \frac{109,2}{4^{0,675}}\right)$.

Nella tavola che segue (N. 3) sono in tal modo calcolati i punti d'ebollizione della maggiòr parte delle olefine conosciute.

I punti di ebollizione degli idrocarburi saturi a catena normale trovati dai diversi esperimentatori sono abbastanza concordanti a partire dal secondo termine ed in generale la media dei valori trovati si discosta poco dai valori adottati da Young. Può però sorgere il dubbio a proposito del metano per il quale i valori osservati da Wroblewski, Olszewsky, Lademburg e Krügel dànno una media di 114.3: nel dubbio ho quindi cercato se la formola sopra proposta potesse con opportune modificazioni adattarsi a questa esigenza. Mi pare che il tentativo m'abbia portato ad una risoluzione più semplice del problema.

TABELLA N. 3.

	T osservata	T calcolata	Differenze
$CH_2 = CH_2$	170,5	—	—
$CH_3 . CH = CH_2$	226,0	226.35	+ 0.35
$CH_3 . CH_2 . CH = CH_2$	268,0	269,15	+ 1,15
$CH_3 . CH = CH . CH_3$	274,0	273,25	— 0,75
$(CH_3)_2 . C = CH_2$	267,0	269,15	+ 2,15
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH = CH_2$	310,0	306,10	— 3,9
$CH_3 . CH_2 . CH = CH . CH_3$	311,0	310,15	— 0,85
$(CH_2)_2 . CH . CH = CH_2$	295.0	298,7	+ 3,7
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) = CH_2$	304,5	302,35	— 2,15
$(CH_3)_2 . C = CH . CH_3$	309,8	306.1	— 3,7
$CH_3(CH_2)_3 . CH = CH_2$	340,0	338,7	— 1,3
$CH_3(CH_2)_2 . CH = CH . CH_3$	341,0	342,7	+ 1,7
$CH_3 . CH_2 . CH = C(CH_3)_2$	339,0	338.7	— 0,3
$(CH_3)_2 . CH . C(CH_3) = CH_2$	329,5	327,7	— 1,8
$CH_3(CH_2)_4 . CH = CH_2$	368,0	368,0	—
$CH_3(CH_2)_3 . CH = CH . CH_3$	371,5	372,0	+ 0,5
$CH_3(CH_2)_3 . C(CH_3) = CH_2$	364,0	364,5	+ 0,5
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3) = C(CH_3)_2$	365,0	364,5	— 0,5
$(CH_3)_3 . C - C(CH_3) = CH_2$	352,0	348,4	— 3,6
$CH_3(CH_2)_5 . CH = CH_2$	394,8	394,8	—
$CH_3(CH_2)_4 . CH = CH . CH_3$	395,5	398.0	+ 2,5
$(CH_3)_3 . C . CH = C(CH_3)_2$	375,5	375,4	— 0,1
$CH_3(CH_2)_5 . CH = CH . CH_3$	422,5	423,4	+ 0,9
$CH_3(CH_2)_7 . CH = CH_2$	445,0	442,65	— 2,35
$CH_3(CH_2)_8 . CH = CH_2$	468,0	464.3	— 3,7

Diff. m = 1,6

La temperatura di ebollizione di un idrocarburo saturo normale è funzione del numero degli atomi di carbonio: d'altra parte i vari isomeri che corrispondono ad una stessa formula greggia, in massima, bollono a temperatura tanto più bassa quanto più grande è il numero dei metili presenti nella molecola. É facile infine constatare che nella sostituzione un H con un CH_3 la presenza di altri gruppi metilici legati allo stesso atomo di carbonio diminuisce l'aumento della

temperatura di ebollizione che si osserva nella sostituzione stessa in assenza di quei gruppi. Possiamo dunque considerare in modo affatto generale la temperatura di ebollizione di un idrocarburo $C_n H_{2n+2}$ come una somma in cui i gruppi centrali (CH_2, CH ; C) contribuiscono collo stesso valore, mentre i gruppi terminali (CH_3) contribuiscono con valori differenti a seconda che essi si trovano ad uno ad uno od in parecchi attorno ad uno stesso atomo di carbonio.

Se, d'un idrocarburo saturo qualunque $C_n H_{2n+2}$, indichiamo con a il numero dei gruppi centrali, con b il numero dei metili isolati, con c il numero dei metili riuniti in due allo stesso atomo di carbonio, con d quelli in tre, con e quelli in quattro, la sua temperatura assoluta d'ebolizione è data dalla somma:

$$T = \frac{114}{1^{0,7}} + \ldots + \frac{114}{a^{0,7}} + \frac{114}{(a+1)^{0,77}} + \frac{114}{(a+2)^{0,77}} + \ldots +$$
$$+ \frac{114}{(a+b)^{0,77}} + \frac{114}{(a+b+1)^{0,8033}} + \frac{114}{(a+b+2)^{0,8033}} + \ldots +$$
$$+ \frac{114}{(a+b+c)^{0,8033}} + \frac{114}{(a+b+c+1)^{0,8366}} + \ldots + \frac{114}{(n-e)^{0,8366}} +$$
$$+ \frac{114}{(n-e+1)^{0,87}} + \frac{114}{(n-e+2)^{0,87}} + \ldots + \frac{114}{n^{0,87}}.$$

Come si vede, la costante arbitraria 0,77 del gruppo metilico s'accresce di 0,0333... per la presenza di un altro CH_3 legato allo stesso atomo di carbonio, di 0,0666... per la presenza di due altri CH_3, di 0,0999... per la presenza di altri tre.

Nel caso delle paraffine normali questa somma assume le forma

$$T = \sum^{(n-2)} \frac{114}{(n-2)^{0,7}} + \frac{114}{(n-1)^{0,77}} + \frac{114}{n^{0,77}}$$

TABELLA N. 4.

	P = 760 mm.			P = 15 mm.		
	T osservata	T calcolata	Differenze	T osservata	T calcolata	Differenze
CH_4	114,3	114,0	— 0,30	—	87,69	—
C_2H_6	180,00	180,85	+ 0,85	—	139,12	—
C_3H_8	228,5	229,77	+ 1,27	—	176,75	—
C_4H_{10}	272 5	272,30	— 0,20	—	209.45	—
C_5H_{12}	309,3	309,24	— 0,06	—	237,86	—
C_6H_{14}	341,95	341,94	— 0,01	—	263,01	—
C_7H_{16}	371,4	371,35	— 0,05	—	285,63	—
C_8H_{18}	398,5	398,18	— 0,32	—	306,26	—
C_9H_{20}	422,5	422,90	+ 0,40	—	325,28	—
$C_{10}H_{22}$	446,0	445,81	— 0,19	—	342,96	—
$C_{11}H_{24}$	467,5	467,31	— 0,19	—	359,49	—
$C_{12}H_{26}$	487,5	487,56	+ 0,06	—	375,03	—
$C_{13}H_{28}$	507,0	506,65	— 0,35	388,0	389,72	+ 1,72
$C_{14}H_{30}$	525,5	524.80	— 0,70	—	403,68	—
$C_{15}H_{32}$	543,5	542,08	— 1,42	418.0	416,97	— 1.03
$C_{16}H_{34}$	560,5	558,60	— 1,90	430,5	429,67	— 0,83
$C_{17}H_{36}$	576,0	574,41	— 1,59	443,0	441,85	— 1,15
$C_{18}H_{38}$	590,0	589,61	— 0,39	454,5	453,55	— 0,95
$C_{19}H_{40}$	603,0	604,22	+ 1,22	466,0	464,82	— 1.18
$C_{20}H_{42}$	—	—	—	477,5	475,69	— 1,81
$C_{21}H_{44}$	—	—	—	488,0	486,13	— 1,87
$C_{22}H_{46}$	—	—	—	497,5	496,31	— 1.19
$C_{23}H_{48}$	—	—	—	507,0	506,15	— 0,85
$C_{24}H_{50}$	—	—	—	516,0	515,43	— 0,57
$C_{25}H_{52}$	—	—	—	—	524.98	—
$C_{26}H_{54}$	—	—	—	—	534,0	—
$C_{27}H_{56}$	—	—	—	543,0	542,80	— 0,20
$C_{28}H_{58}$	—	—	—	—	551,37	—
$C_{29}H_{60}$	—	—	—	—	559,72	—
$C_{31}H_{64}$	—	—	—	575,0	575,85	+ 0,85
$C_{32}H_{66}$	—	—	—	583,0	583,64	+ 0,64
$C_{35}H_{72}$	—	—	—	604,00	606,04	+ 2,04

Diff. m. = 0,60 Diff. m. = 1,18

TABELLA N. 5.

	T osservata	T calcolata	Differenze
$CH(CH_3)_3$	259,25	259,1	— 0,15
$C(CH_3)_4$	282,5	282,6	+ 0,1
$CH_3 . CH_2CH(CH_3)_2$	300,95	301,7	+ 0,75
$CH_3 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_3$ | CH_3	337,0	337,9	+ 0,9
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	335,0	334,45	— 0,55
$(CH_3)_2CH . CH(CH_3)_2$	331,0	328,2	— 2,8
$CH_3 . CH_2 . C(CH_3)_3$	322,5	323,95	+ 1,45
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$	364,15	364,15	—
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3) . CH_2 . CH_3$	367,5	367,5	—
$CH_3 . CH_2 . CH_2 . C(CH_3)_3$	352,0	353,7	+ 1,7
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH(CH_3)_2$	356,0	356,5	+ 0,5
CH_3 | $CH_3 . CH_2 . C . CH_2 . CH_3$ | CH_3	359,5	360,1	+ 0,6
$(CH_3)_2 . CH . (CH_2)_4 . CH_3$	391,0	391,25	+ 0,25
$CH_3 . CH_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_3$ | CH_3	393,6	394,35	+ 0,75
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH . CH_2 . CH_3$ | CH_3	386,75	387,3	+ 0,55
$(CH_3)_2 . CH . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$	381,5	383,8	+ 2,3
$CH_3 . CH_2 . CH . CH . CH_2 . CH_3$ | | CH_3 CH_3	389,5	390,4	+ 0,9
$(CH_3)_2 . CH . CH . CH_2 . CH_2 . CH_3$ | CH_3	386,9	387,3	+ 0,4
$(CH_3)_2 . CH . CH . CH_2 . CH_3$ | C_2H_5	387,0	387,3	+ 0,3
$(CH_3)_2 . CH . (CH_2)_4 . CH(CH_3)_2$	432,5	432,5	—
$(CH_3)_2 . CH . (CH_2)_3 CH . CH_2 . CH_3$ | CH_3	433,5	435,55	+ 2,05

Diff. m. = 0,71

Nelle tabelle N. 4 e N. 5 sono messi a confronto i valori calcolati mediante questa formola con quelli osservati. Questi ultimi sono identici a quelli già riportati nelle altre tabelle, ad eccezione

del metano per le ragioni esposte e dell'isobutano per il quale è stato pure adottato il valore medio. Nella tabella n. 4 si trovano calcolati anche i punti d'ebollizione delle paraffine normali alla pressione di 15 mm. in confronto coi dati di Kraft. Essi furono ottenuti sostituendo nella formola precedente a 114, punto di ebollizione del metano alla pressione ordinaria, 87,69, punto d'ebollizione del metano a 15 mm. di mercurio, ottenuto, socondo la regola di Ramsay e Young, dividendo 114 per il rapporto medio 1,3 trovato a pag. 572.

Conclusione.

1. Le formole proposte da Walker, Ramage, Boggio-Lera, Sugden, che danno il punto d'ebollizione di un composto puramente in funzione del peso molecolare, non possono risolvere il problema tentato per la prima volta da Kopp, giacchè tali formole sano incompatibili coll' isomeria,

2. La formola data da Young, sebbene basata su altri principi, è valida solo per le paraffine normali e non corrisponde alle esigenze dell'isomeria, come dimostrano del resto i pochi tentativi dell'autore.

3. La formola da me proposta, sia nella prima che nella seconda espressione, più semplice di tutte le precedenti, essendo basata sulla costituzione chimica, prevede i punti d'ebollizione di tutte le paraffine (anche a pressioni diverse) e vale pure per gli idrocarburi non saturi, come mostra l'applicazione da me fatta alle olefine,

4. Il campo della validità di questa formola, sebbene non ancora applicata ad altre classi di composti, è già fin d'ora più vasto di quello compreso da qualunque altra formola precedente.

Torino. Istituto Chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XLV - VOLUME XLV - 1915

PARTE SECONDA

ROMA

PRESSO LA DIREZIONE DELLA GAZZETTA CHIMICA

Via Panisperna, 89

INDICE DEL VOLUME XLV

PARTE SECONDA

FASCICOLO I.

(Pubblicato il 18 luglio 1915).

FASCICOLO II.

(Pubblicato il 18 agosto 1915).

FASCICOLO III.

(Pubblicato il 18 settembre 1915).

FASCICOLO IV.

(Pubblicato il 18 ottobre 1915).

FASCICOLO V e VI.

(Pubblicato il 18 dicembre 1915).

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Prodotti di disidratazione dell'acido β-difenil-lattico

Nota di R. de FAZI

(Giunta il 20 Maggio 1915).

In una nota precedende [1], descrivendo alcune ricerche fatte suil'acido β-trifenil-lattico che Paternò e Chieffi avevano ottenuto per azione della luce su una mescolanza di benzofenone ed acido tenil-acetico, ho dimostrato che per azione dell'anidride fosforica, questo acido si trasforma in α-β-difenil-indone, identico a quello descritto da Heyl e Meyer [2].

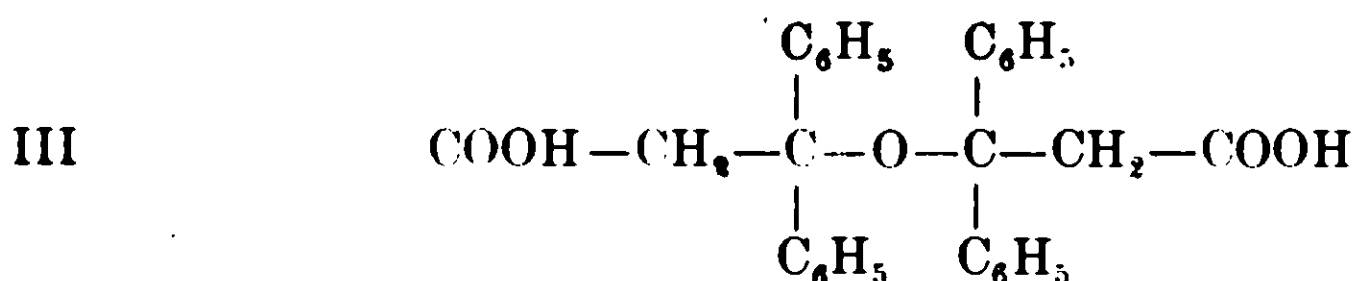
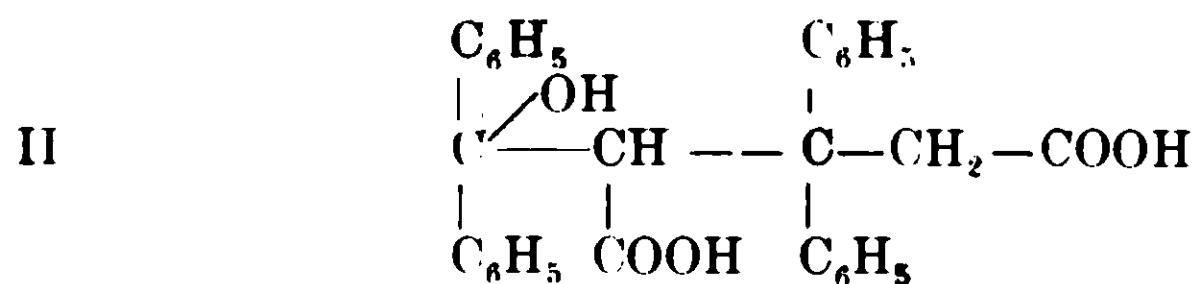
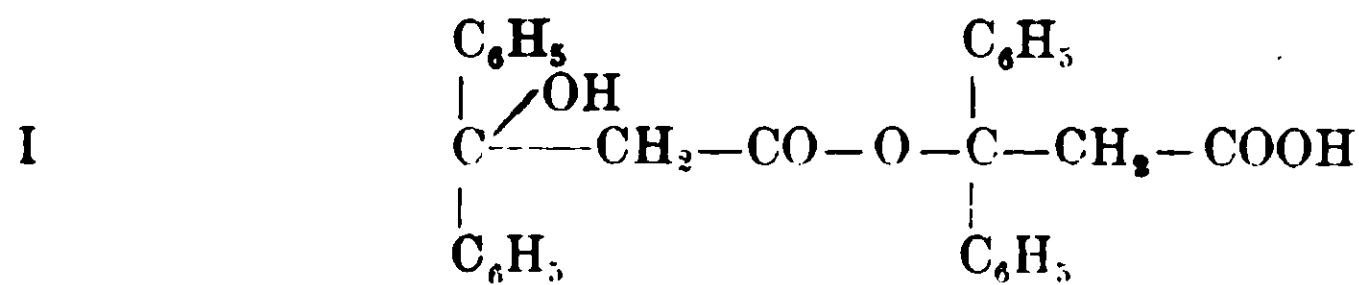
Ho ora intrapreso lo studio dell'acido β-difenil-lattico. per vedere se, sottoposto all'azione dell'anidride fosforica, dava origine al β-fenil-indone. Ma l'anidride fosforica con questo acido, nelle stesse condizioni nelle quali l'acido β-trifenil-lattico fornisce l'α-β-difenil-indone, dà luogo ad una reazione diversa.

L'anidride fosforica, reagendo con l'acido β-difenil-lattico, dà un acido della formula $C_{30}H_{26}O_5$, per condensazione di due molecole di acido β-difenil-lattico. meno una molecola di acqua.

Questa eliminazione poteva essere avvenuta in vario modo; e, tra le formule più probabili, quelle da prendere in maggior considerazione erano le seguenti:

$$\text{I}\qquad \begin{array}{l} \quad C_6H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \\ \;\;\,|\;\diagup OH \qquad\qquad\qquad\quad\;\;\, | \\ \;\;C\text{———}CH_2\text{—}CO\text{—}O\text{—}C\text{—}CH_2\text{—}COOH \\ \;\;\,| \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \quad C_6H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{II}\qquad \begin{array}{l} \quad C_6H_5 \qquad\quad C_6H_5 \\ \;\;\,|\;\diagup OH \qquad\;\; | \\ \;\;C\text{———}CH\text{ —— }C\text{—}CH_2\text{—}COOH \\ \;\;\,| \qquad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad C_6H_5 \;\; COOH \;\; C_6H_5 \end{array}$$

$$\text{III}\qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\ COOH\text{—}CH_2\text{—}C\text{—}O\text{—}C\text{—}CH_2\text{—}COOH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \end{array}$$

[1] Rend. Acc. Lincei, *24*, (1), 439, (1915).
[2] Heyl e Meyer, Ber. *28*, 2787, (1895).

Però l'analisi del sale d'argento di questo acido, e la titolazione con NaOH $N/_{10}$, hanno escluso la formazione di un etere del tipo della formula I; questa esclusione è confermata anche dal fatto che ho potuto ottenere, per azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, l'etere etilico, che saponificato con KOH alcoolica, dà lo stesso acido. E poichè con l'anidride acetica non reagisce, resta esclusa la presenza di un ossidrile, è resa quindi probabile la formula III. Chiamerò perciò questo acido *deidro-di-β-difenil-lattico.*

Siccome in questa reazione si poteva prevedere anche la formazione dell'acido β-difenil-acrilico, ho voluto confrontare l'acido deidro-di-β-difenil-lattico con l'acido β-difenil-acrilico, che preparai seguendo le indicazioni di Rupe e Busolt [1], cioè per azione dell'anidride acetica e acetato sodico sull'acido β-difenil-lattico. Mi accorsi, allora, che, variando di poco le condizioni di esperienza, si forma, insieme coll'acido β-difenil-acrilico, un'altra sostanza la quale dà all'analisi risultati concordanti per la formula $C_{30}H_{22}O_3$, cioè per la formula dell'anidride dell'acido β-difenil-acrilico. Infatti ho potuto trasformarla nell'acido β-difenil-acrilico; e facendo agire su questo acido l'anidride acetica e l'acetato sodico, ho ottenuto egualmente l'anidride dell'acido β-difenil-acrilico.

Azione dell'anidride fosforica sull'acido β-difenil-lattico.
Acido deidro-di-β-difenil-lattico.

Ho preparato l'acido β-difenil-lattico, secondo le indicazioni di Rupe e Busolt [2]. Facendo agire il bromo acetato di etile sul benzofenone, in soluzione nel benzolo, in presenza di zinco granulato, si ottiene l'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, il quale saponificato, dà l'acido.

A 3 gr. di acido β-difenil-lattico, disciolto ed in parte sospeso in 300 cc. di cloroformio anidro, a freddo, ho aggiunto a poco a poco, circa 10 gr. di anidride fosforica. La soluzione, da incolora diviene prima gialla, poi di un bel colore verde erba. Riscaldando a b. m., la colorazione verde, dopo circa 1 ora, passa al giallo arancio, poi al colore rosso, mentre tutto l'acido va in soluzione. Nel fondo del recipiente si raccoglie l'anidride fosforica colorata in rosso bruno. Dopo 6 ore di riscaldamento, decanto il cloroformio e lo distillo. Ri-

(1) Rupe e Busolt, Ber. *40*, 4357 (1907).
(2) Rupe e Busolt, loc. cit.

mane un olio rosso, che poco dopo si rapprende in una massa di aghi, colorati in giallo arancio, che così impuri fondono a 154-156°. La cristallizzo da una mescolanza a parti eguali di acqua ed alcool etilico. Si ha cosi una sostanza in ciuffi di aghi di color giallo crema, fusibili a 155-158°. Cristallizza molto hene dall'acqua: si presenta allora in lunghissimi e fini aghi bianchi lucenti.

Si dissecca a 100° e si analizza:

I. sostanza gr. 0,2092: CO_2 gr. 0,5942; H_2O gr. 0,1022

II. » » 0,2593; CO_2 » 0,7327; H_2O » 0,1286

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{30}H_{26}O_5$
C	77,47-77,07	77,20
H	5,46-5,55	5,60

Ho titolato questo acido con una soluzione di NaOH N/10:

I.	sostanza gr. 0,3526	NaOH adoperata gr.	0,0651
	per l'acido monobasico si calcola NaOH. . .	»	0,0301
	per l'acido bibasico si calcola NaOH	»	0,0603
II.	sostanza gr. 0,0987	NaOH adoperata . .	0,0184
	per l'acido bibasico si calcola NaOH	»	0,0170

Ho preparato il sale d'argento di questo acido deidro-di-β-difenil-lattico nel seguente modo:

A gr. 0,50 del sale d'ammonio di questo composto ho aggiunto una soluzione di nitrato d'argento (la quantità teorica di nitrato d'argento): precipita così una sostanza bianca, fioccosa. In istufa a 100°, dopo 2 ore, sembra si alteri.

Se ne determina l'argento:

I. sostanza tenuta in essiccatore, su anidride fosforica, gr. 0,1915: Ag gr. 0,0608.

II. sostanza gr. 0,1941: Ag gr. 0,0611.

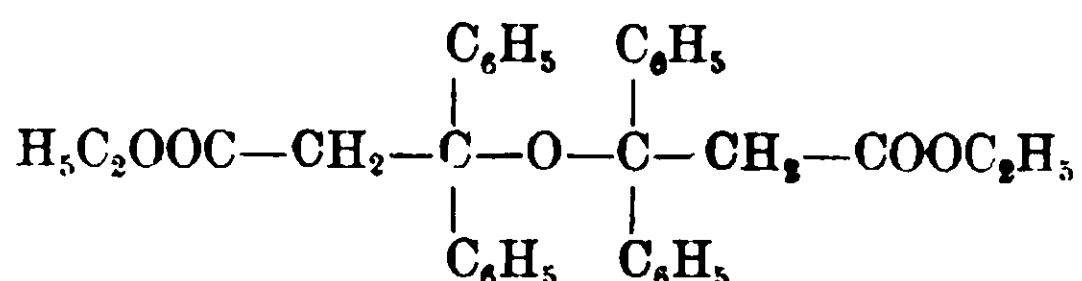
Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{30}H_{24}O_5Ag_2$
Ag	31,74-31,46	31.76

Su 1. gr. di acido deidro-di-β-difenil-lattico ho fatto agire, a caldo, per 2 ore l'anidride acetica e l'acetato sodico, ma ho ottenuto il prodotto inalterato,

L'acido deidro-di-β-difenil-lattico è molto solubile in alcool etilico, metilico, in benzolo, in acetone e in cloroformio. Con H_2SO_4 conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso.

Azione dell'anidride fosforica sull'etere etilico dell'acido β-difenil-lattico. Etere etilico dell'acido deidro-di-β-difenil-lattico.

$$
\begin{array}{c}
\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \quad C_6H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\; | \\
H_5C_2OOC-CH_2-C-O-C-CH_2-COOC_2H_5 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\; | \\
\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5 \quad C_6H_5
\end{array}
$$

Si disciolgono 5 gr. di etere etilico dell'acido β-difenil-lattico, in 200 cc. di cloroformio anidro, e poi si aggiungono circa 10 gr. di anidride fosforica. Si fa bollire a b. m. per 8 ore. La soluzione, da incolora, diviene di color giallo pallido, poi giallo verdastro, passa quindi al colore arancio e al rosso intenso.

Distillato il cloroformio, rimane un olio denso, di colore rosso, che si dissecca con $CaCl_2$, per due giorni; poi si distilla nel vuoto: a 8 cm. si raccolgono i prodotti tra 210–215°; e si analizzano:

Sostanza gr. 0,3345 : CO_2 gr. 0,9703 ; H_2O gr. 0,1929.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{34}H_{34}O_5$
C	79,10	78,16
H	6,45	6,51

Questa quantità in più di carbonio e in meno di idrogeno non deve meravigliare, poichè è dovuta alla presenza di traccie di etere etilico dell'acido β-difenil-acrilico, che si formano durante la distillazione.

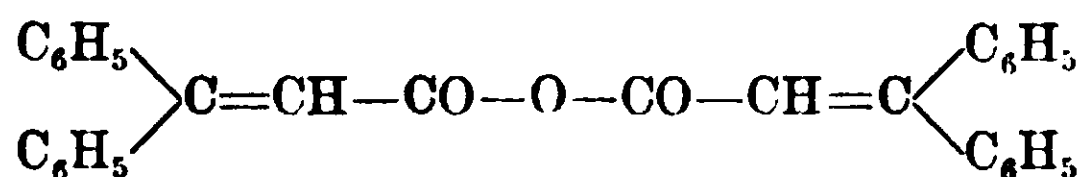
Ho voluto provare se per saponificazione di questo etere potevo ottenere l'acido deidro-di-β-difenil-lattico.

Ho disciolto questo etere in una soluzione di KOH alcoolica al 30 %, e ho fatto bollire per 2 ore. Poi ho distillato l'alcool, e, dopo aver aggiunto acqua ed estratto con etere, ho acidificato la soluzione con HCl diluito. Precipita una sostanza in fiocchi, di colore bianco sporco, che così impura fonde a 154-156°. Cristallizzata da una mescolanza di acqua ed alcool (1:1), si ha l'acido deidro-di-β-difenil-lattico, in lunghi aghi, incolori, trasparenti e lucenti, che fondono a 156–158°.

Da 3 gr. di etere etilico dell'acido deidro-di-β-difenil lattico si ottengono circa gr. 2 di acido. Conviene quindi prepararlo saponificando l'etere etilico.

Anche questo, con H_2SO_4 conc. si colora in verde smeraldo; per aggiunta di acqua, raffreddando la soluzione, precipita una sostanza in fiocchi, che fonde a 150-155° ed è acido deidro-di-β-difenil-lattico impuro.

Azione dell'anidride acetica sull'acido β-difenil-lattico.
Anidride dell'acido β-difenil-acrilico.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!> C{=}CH{-}CO{-}O{-}CO{-}CH{=}C <\!\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

Rupe e Busolt [1], facendo agire l'anidride acetica sull'acido β-difenil-lattico, ottennero l'acido β-difenil-acrilico.

Avendo voluto preparare di nuovo questo acido, come ho già detto, ho notato che si formano due sostanze, una è l'acido β-difenil-acrilico descritto da Rupe e Busolt: l'altra è l'anidride dell'acido β-difenil-acrilico.

Ho fatto agire per 3 ore, a caldo, gr. 10 di anidride acetica e gr. 10 di acetato sodico, su gr. 3 di acido β-difenil-lattico. Poi ho aggiunto acqua e riscaldato a b. m. per mandare via l'eccesso di anidride acetica. Per raffreddamento, solidifica la sostanza oleosa formatasi, che si era raccolta in fondo al recipiente; mentre nel liquido rimane sospesa una sostanza bianca, in piccole foglie lucenti. Si filtra e si discioglie poi tutto, in poco alcool bollente. Per raffreddamento si depositano dei piccoli aghi bianchi, che fondono a 120° circa.

Se alle acque madri si aggiunge un po' d'acqua e si fa bollire, quando la soluzione è fredda si depositano delle foglioline trasparenti, setacee, lucenti, fusibili a 158-160°, che sono acido β-difenil-acrilico.

La sostanza, fusibile a 120° circa, si ricristallizza dall'alcool. Si hanno così ciuffi di aghi bianchi; che fondono a 118-120°. Si disseccano a 100° e si analizzano:

Sostanza gr. 0,2015: CO_2 gr. 0,6171; H_2O gr. 0,0939.

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{30}H_{22}O_3$
C	83,53	83,82
H	5,21	5,11

(1) Rupe e Busolt, loc. cit.

I risultati dell'analisi concordano dunque con la formula dell'anidride dell'acido β-difenil-acrilico. Infatti la sostanza si discioglie a caldo negli idrati alcalini.

Aggiungendo H_2SO_4 diluito alla soluzione, e estraendo con etere, si può avere l'acido β-difenil-acrilico fusibile a 158-160°. Si ottiene anche questa anidride facendo agire l'anidride acetica e l'acetato sodico, a caldo, per 3 ore, sull'acido β-difenil-acrilico.

Questa anidride, con H_2SO_4 conc., a freddo, si colora in verde smeraldo; a caldo, in rosso intenso.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Azione della luce su benzofenone ed acido butirrico

Nota di R. de FAZI

(Giunta il 10 giugno 1915).

Il prof. Paternò, come ha accennato nei Rendiconti dell'Accademia dei Lincei [1] ha dato a me l'incarico di studiare i prodotti che si formano, per azione della luce, su una mescolanza di benzofenone ed acido butirrico normale.

Il 10 febbraio 1915, fu aperto un tubo che era stato esposto alla luce dal 28 giugno 1909 al 10 aprile 1910, contenente 80 gr. di acido butirrico normale e 50 gr. di benzofenone.

Nell'aprire il tubo si è notato svolgimento di gas, che ha continuato per qualche minuto, e che si è riconosciuto per anidride carbonica.

Il liquido è di colore giallo arancio intenso; la sostanza solida depositatasi al fondo del tubo è di colore giallo sporco; filtrata alla pompa e disseccata, pesa gr. 19, e così impura fonde a 170-176°. Dall'alcool bollente si deposita cristallizzata in prismi, che fondono a 184-186°: si tratta quindi di benzopinacone.

Il liquido, dopo aggiunta di una soluzione di carbonato di potassio, fino a reazione alcalina (si è inteso un forte odore di frutta) si è estratto con etere. Distillato il solvente rimane un olio leggero, di odore caratteristico, che il prof. Paternò ha riconosciuto per butirrato di propile [2].

[1] Paternò, Rend. Acc. Lincei, *24* (1) 674, (1915).
[2] Paternò, loc. cit,

Le acque, dopo estratte con etere, si acidificano con HCl diluito. In fondo al recipiente si deposita una sostanza rossa vischiosa (gr. 11). Le acque madri, dopo un giorno, sono ancora lattiginose, ma estratte con etere lasciano poche gocce di residuo oleoso.

Con una piccola porzione di questo acido così impuro, si fa il sale d'argento, e si analizza:
sostanza gr. 0,0473 Ag gr. 0,0133 Ag °/₀ 28,11.

Per il butirrato d'argento ($C_4H_7O_2Ag$) si calcola Ag °/₀ 55,38.

Per un composto di 1 mol. di butirrato d'argento + 1 mol. di benzofenone ($C_{17}H_{17}O_3Ag$) si calcola Ag °/₀ 28,65.

Circa 5 gr. di questo acido, così oleoso, si fa bollire con acqua di barite, ma non si discioglie che una piccolissima porzione.

La soluzione acidificata con HCl diluito, deposita poche gocce oleose, che hanno odore di acido butirrico.

La parte indisciolta si fa bollire con pochissimo alcool, ma soltanto una piccola parte si discioglie. La porzione indisciolta in acqua di barite e in alcool, si tratta con carbonato sodico. La soluzione filtrata si acidifica con HCl diluito: Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si raccoglie su filtro e si lava molto bene con acqua. Dopo averla disseccata in essiccatore per due giorni, se ne determina il punto di fusione: a 120° comincia a diventare rossa e a 130° circa si fonde in una goccia oleosa rossa.

Questo acido si analizza:

Sostanza gr. 0,2044, CO_2 gr. 0,5531, H_2O gr. 0,1196

Donde °/₀:

	Trovato	Calcolato per 1 molec. di ac. butirrico + 1 molec. di benzofenone ($C_{17}H_{18}O_3$)
C	73,44	75,6
H	6,66	6,51

Con una porzione dell'acido così purificato si fa il sale d'argento; si fa disseccare e si analizza:
sostanza gr. 0,0955 Ag gr. 0,0276.

Donde °/₀:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{17}O_3Ag$
Ag	28,90	28,65

Il rimanente degli 11 gr. di acido greggio si discioglie in acqua con qualche goccia d'ammoniaca. Quindi si aggiunge nitrato d'argento.

Precipita così il sale d'argento in fiocchi gelatinosi di colore giallo bruno. Si lascia in essicatore, nel vuoto, per 5 giorni.

Una determinazione d'argento, non avendo dato buoni risultati, si purifica questo sale lasciandolo per 1 giorno in presenza di alcool etilico a freddo. Si filtra e si lava bene con alcool; questo passa colorato in giallo pallido, e distillato rimangono poche gocce di un olio di colore rosso bruno, con odore di acido butirrico.

Il sale d'argento, così purificato, si dissecca nel vuoto, in presenza di acido solforico, poi a 100° fino a peso costante e si analizza:
sostanza gr. 0,1848 Ag gr. 0,0532
sostanza gr. 0,2361 CO_2 gr. 0,4681 H_2O gr. 0,0937

Donde %:

	Trovato	Calcolato per $C_{17}H_{17}O_3Ag$
Ag	28,79	28,65
C	54,07	54,10
H	4,44	4,50

Il medesimo sale d'argento (circa gr. 1,22), si tiene in sospensione in pochi c. c. di alcool e si aggiungono poi c. c. 7 di HCl N/2,

Dopo aver riscaldato a b. m. per 1 ora circa, si deposita il cloruro di argento. Si lascia ancora a b. m. per 1 ora, poi si filtra. Il liquido filtrato è di colore giallo bruno, e per aggiunta di acqua precipita una sostanza del medesimo colore. Le acque madri anche dopo 3 giorni sono lattiginose. Si estrae tutto con etere, e si distilla poi il solvente: rimane allora un olio di colore rosso bruno, che dopo qualche giorno è ancora semi solido. Si discioglie tutto in poca ammoniaca e si estrae nuovamente con etere. La soluzione ammoniacale, dopo aver scacciato l'etere, si acidifica con HCl diluito. Precipita una sostanza di colore giallo mattone, che si filtra e si lava bene con acqua. Sono dei cristalli non ben definiti e frantumati, che a 75° incominciano a colorarsi in giallo arancio, e a 125-130° fondono in un liquido di colore rosso.

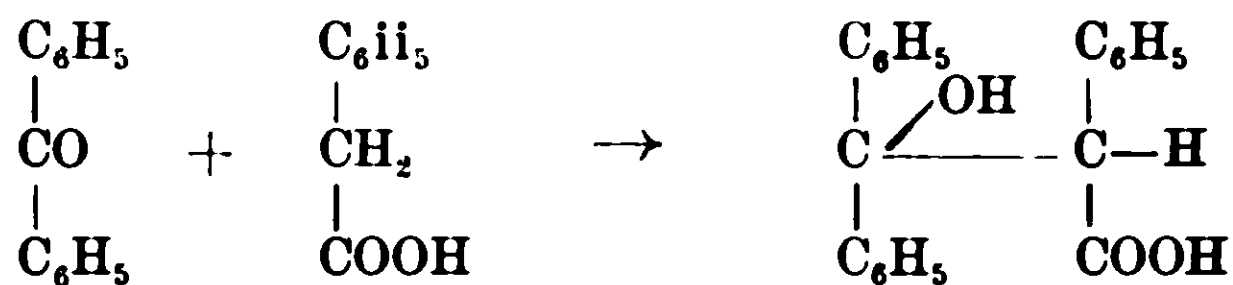
L'acido, così purificato, è solubile in alcool etilico e metilico, benzolo e cloroformio. In H_2SO_4 concentrato si discioglie colorando la soluzione in rosso.

Dai risultati analitici ottenuti e da fatti osservati posso concludere che il benzofenone e l'acido butirrico normale, hanno dato luogo a due reazioni ben distinte:

1°) formazione di butirrato di propile, con la quale si spiega la presenza di anidride carbonica e la formazione di benzopinacone:

2°) sintesi di un acido per addizione di una molecola di benzofenone con una di acido butirrico.

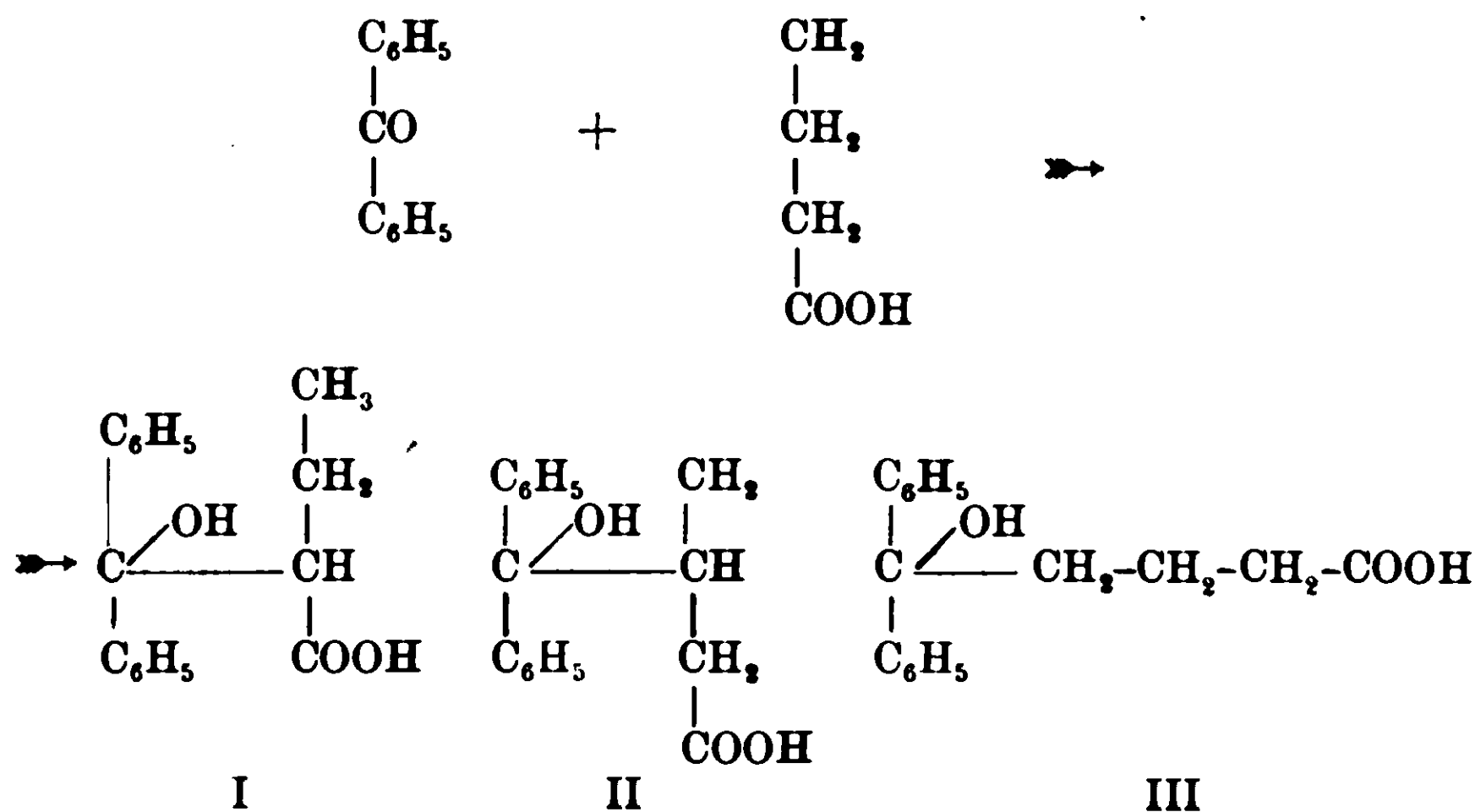
Già Paternò e Chieffi ([1]) avevano avuto formazione di un ossiacido da una reazione analoga; e cioè da benzofenone ed acido fenilacetico avevano ottenuto l'acido β-trifenil-lattico. secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ \text{———} \end{array} \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C-H \\ | \\ COOH \end{array}$$

É molto probabile quindi che tra acido butirrico e benzofenone sia avvenuta una reazione simile.

In questo caso però è possibile la formazione di tre composti a seconda che il legame tra il CO del benzofenone ed un carbonio dell'acido butirrico, è in posizione α, β o γ, rispetto al carbossile, secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ \text{———} \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ \text{———} \end{array} \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \diagup \\ \text{———} \end{array} CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

I — II — III

La formazione del primo poteva sembrare la più probabile, ma essendo riuscito in questi giorni a fare la sintesi appunto dell'acido α etil-β-difenil-lattico, posso affermare fin da ora che non è identico a questo, poichè ha punto di fusione e proprietà diverse: presto renderò noti i risultati di queste esperienze che ho ancora in corso.

([1]) Paternò e Chieffi, Gazz. chim. ital., *40* (2), 323 (1910).

La formula terza non è da escludersi completamente, ma è difficile che si sia formato un acido di questo tipo, perchè in queste sintesi il gruppo CH_3 reagisce molto difficilmente, così, per es., se si espongono alla luce benzofenone ed acido acetico, si ottengono i prodotti inalterati [1].

É quindi molto probabile che l'acido che ho descritto, ottenuto per azione della luce sopra una mescolanza di benzofenone e acido butirrico normale, abbia la formula II, sia cioè l'*acido β-metil-γ-ossi-γ-difenil butirrico*.

Roma — Istituto Chimico della R. Università.

Sul glucoside dell'aldeide m-ossi-benzoica
Nota di G. BARGELLINI e R. de FAZI.

(Giunta il 15 giugno 1915)

Dalle corteccie nere del *Salix discolor*, Jovett [2] estrasse un glucoside differente dalla salicina, la quale, com'è noto, è contenuta nella maggior parte dei salici. A questo nuovo glucoside dette il nome di *Salinigrina*. La descrisse come una sostanza bianca cristallina, fusibile a 195°, il cui potere rotatorio è $[\alpha]_D^{15^\circ} = -87^\circ, 3'$. Per idrolisi dà d-glucosio e una sostanza della formula $C_7H_6O_2$, fusibile a 107-108°, la quale, secondo Jowett, è m-ossi-benzaldeide.

Dalle ricerche di Jowett sembra dunque che la salinigrina sia il glucoside dell'aldeide m-ossi-benzoica.

Siccome per sintesi si può avere facilmente il glucoside dell'aldeide o-ossi-benzoica e recentemente Mauthner [3] ha potuto preparare anche il glucoside dell'aldeide p-ossi-benzoica, ci sembrò interessante di fare esperienze per ottenere sinteticamente il glucoside dell'aldeide m-ossi-benzoica per vedere se fosse identico alla Salinigrina di Jowett.

Non abbiamo ancora completata questa ricerca, ma siccome per il momento non possiamo continuarla, rendiamo noti i primi risul-

(1) Paternò e Chieffi, Gazz. chim. ital., *40* (2), 822 (1910).
(2) Jowett, Proceed., *16,* 89 — Soc., *77*, 707 — C. B., 1900 (1) 1102,1224; Jowett e Potter, C. B., *1902* (2) 803.
(3) Mauthner, J. pr. Ch., *85*, 564 (1912).

tati che abbiamo ottenuti facendo agire l'aceto-bromo-glucosio sull'aldeide m-ossi-benzoica, in presenza della quantità calcolata di idrato sodico, col metodo cioè che fu applicato per la sintesi dei glucosidi dei fenoli e che fu messo in pratica, fra gli altri, anche da Mauthner per la preparazione del glucoside dell'aldeide p-ossi-benzoica.

Gr. 4 di aldeide m-ossi-benzoica vengono disciolti in 30 cc. di soluzione N di idrato sodico e 30 cc. di acqua. Si aggiungono gr. 10 di aceto-bromo-glucosio (calcolato gr. 8) sciolto in 60 cc. di etere e si agita continuamente la mescolanza per 2-3 giorni.

Le soluzione eterea che era prima scolorata, assume un colore giallo chiaro, ma non si deposita alcun prodotto solido, come avviene p. es. nella condensazione dell' aceto-bromo-glucosio colla vaniglina.

Per separare perciò il prodotto della reazione, si mette tutto in un imbuto a rubinetto con altro poco etere; poi, siccome la reazione non è più alcalina, si alcalizza il liquido con poco idrato sodico in soluzione molto diluita e si separa quindi la soluzione eterea dalla acquosa.

Dalla soluzione acquosa per aggiunta di un acido e poi estrazione con etere, si ricupera una quantità abbastanza considerevole di aldeide m-ossi-benzoica che era rimasta inalterata e che si può adoperare per un'altra preparazione.

La soluzione eterea si fa svaporare con una corrente di aria secca: come residuo rimane una sostanza semisolida ehe si può far cristallizzare da una mescolanza a parti eguali di acetone e acqua. Si ottiene cosi un prodotto cristallino scolorato in aghetti che fondono a 105-107°.

Si secca a 100° e si analizza.

Sostanza gr. 0,2483; CO_2 gr. 0,5071; H_2O gr. 0,1229.

Donde °/₀	Trovato	C 55,70	H 5,53
$C_{21}H_{24}O_{11}$	Calcolato	C 55,8	H 5,3

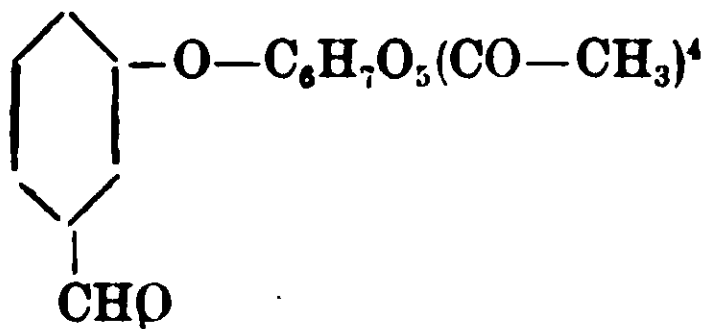
Di questa sostanza fu determinato anche il potere rotatorio, in soluzione alcoolica. Concentrazione °/₀ 1,6772.

Lunghezza del tubo dm. 2. — Deviazione osservata — 1°, 45'.

Potere rotatorio specifico $[\alpha]_D^{23°}$ —43°,22'

La sostanza è solubile a freddo nell'alcool, nel benzolo e nell'acetone: si scioglie ancora nell'acqua bollente.

Per la sua maniera di formazione e per i risultati analitici, questa sostanza fusibile a 105-107° deve essere dunque il tetra-acetato del glucoside dell'aldeide m-ossi-benzoica, della formula

$$C_6H_4(CHO)-O-C_6H_7O_5(CO-CH_3)^4$$

Abbiamo fatte alcune prove per saponificare questo acetilderivato, facendolo agire a freddo con una soluzione conc. di idrato di bario, cioè col metodo che fu riconosciuto il migliore per eliminare i gruppi acetilici dagli acetilderivati dei glucosidi. Come prodotti di saponificazione abbiamo ottenuto per ora soltanto delle sostanze resinose che non abbiamo potuto purificare.

Speriamo, ripetendo l'esperienza in condizioni differenti, che potremo ottenere puro il glucoside dell'aldeide m-ossi-benzoica e potremo decidere se è o no identico alla Salinigrina di Jowett.

Sugli acidi azoidrossamici.

Nota I. di G. PONZIO.

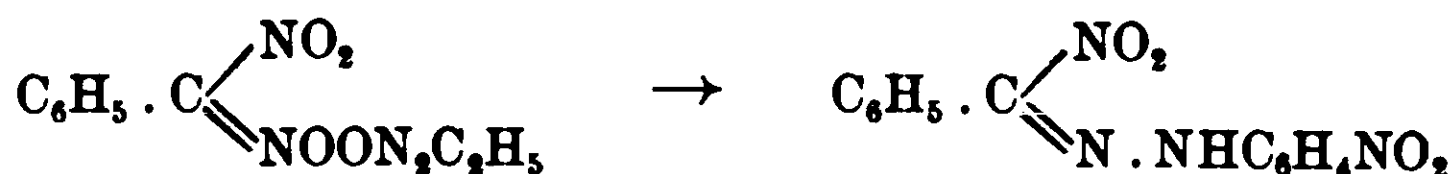
Le esperienze che ora riferisco furono iniziate allo scopo di arrivare a derivati del dinitrocarbonile $\frac{NO_2}{NO_2}>CO$. Infatti l'analogia di struttura fra il fenildinitrometano $C_6H_5 . CH(NO_2)_2$ ed il trinitrometano (nitroformio) $CH(NO_2)_3$, che appare evidente nelle loro rispettive forme nitroniche:

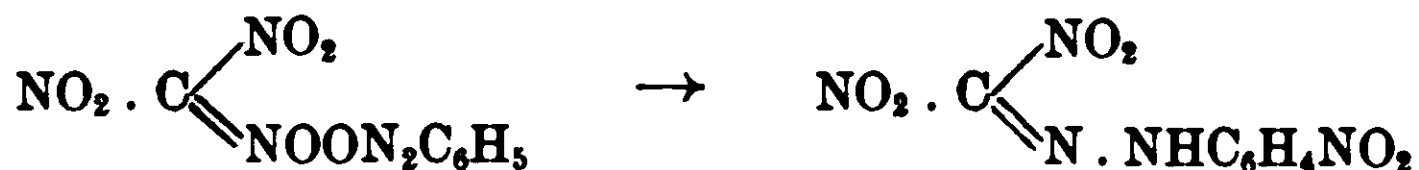
$$C_6H_5 . C\begin{smallmatrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH\end{smallmatrix} \quad e \quad NO_2 . C\begin{smallmatrix}\diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH\end{smallmatrix}$$

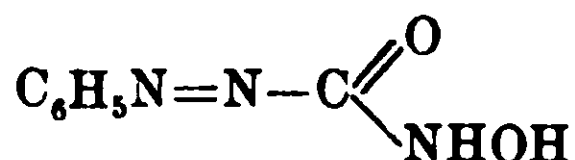
mi aveva fatto supporre un analogo comportamento dei loro sali di diazonio verso i solventi organici.

Ed allo stesso modo che dal sale di fenildiazonio del fenildinitrometano. per mezzo dell'etere umido (il quale provoca una trasposizione intramolecolare, consistente nel passaggio di un nitrogruppo

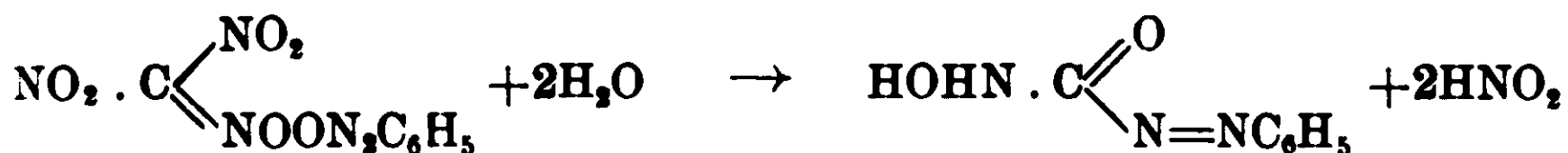
dall'atomo di carbonio alifatico al nucleo benzolico in posizione para) avevo ottenuto il p-nitrofenilidrazone della fenilnitroformaldeide ([1]):

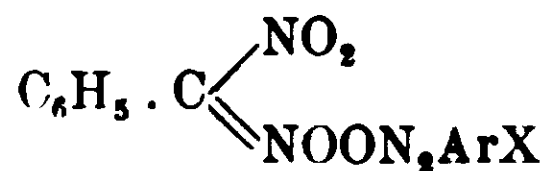
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOON_2C_6H_5 \end{matrix} \quad \rightarrow \quad C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

così ritenevo di poter avere, dal sale di fenildiazonio del trinitrometano, il p-nitrofenilidrazone del dinitrocarbonile ([2]):

$$NO_2 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOON_2C_6H_5 \end{matrix} \quad \rightarrow \quad NO_2 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N . NHC_6H_4NO_2 \end{matrix}$$

Le cose invece procedono diversamente, poichè, come prodotto finale della reazione, non risulta un isomero del sale di diazonio, bensì un suo prodotto di decomposizione, cioè l'acido fenilazoformidrossamico:

$$C_6H_5N{=}N{-}C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown NHOH \end{matrix}$$

che è il primo termine di una nuova serie di composti le cui proprietà sono molto interessanti, specialmente per i loro rapporti colle azidi.

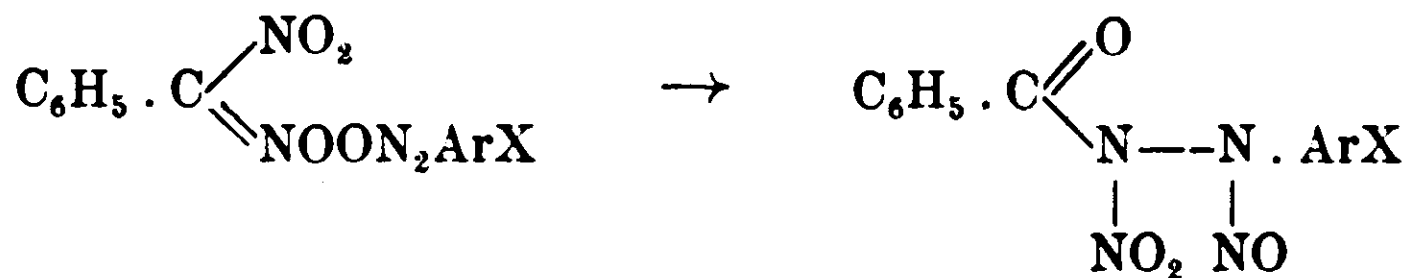
Facendo astrazione da qualunque ipotesi sul modo col quale il sale di fenildiazonio del trinitrometano reagisce coll'etere umido, si può dire che l'acido fenilazoformidrossamico prende origine, assieme ad acido nitrico, per azione di due molecole di acqua su una del sale:

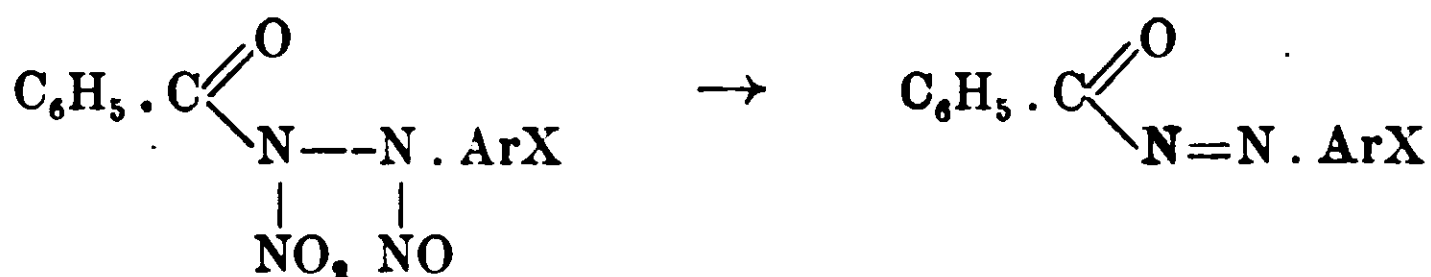
$$NO_2 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOON_2C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O \quad \rightarrow \quad HOHN . C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown N{=}NC_6H_5 \end{matrix} + 2HNO_2$$

Ma io ritengo che, almeno all'inizio, il comportamento di detto sale sia simile a quello dei sali di arildiazoni parasostituiti del fenildinitrometano:

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown NOON_2ArX \end{matrix}$$

([1]) Gazz. Chim., *38*, I, 509 (1908) e *39*, II, 535 (1909).

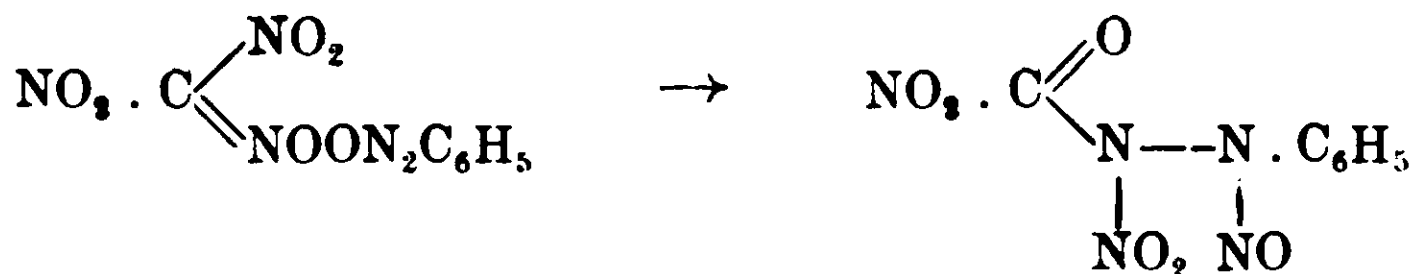
([2]) Al composto $\frac{NO_2}{C_6H_5}\!>\!CO$ ho conservato il nome, assai poco felice, di fenilnitroformaldeide, che avevo già trovato nella letteratura chimica, e, per analogia, ho poi chiamato fenilcianformaldeide il composto $\frac{CN}{C_6H_5}\!>\!CO$; ma il composto $\frac{NO_2}{NO_2}\!>\!CO$, ansichè dinitroformaldeide, credo più opportuno considerarlo come dinitrocarbonile.

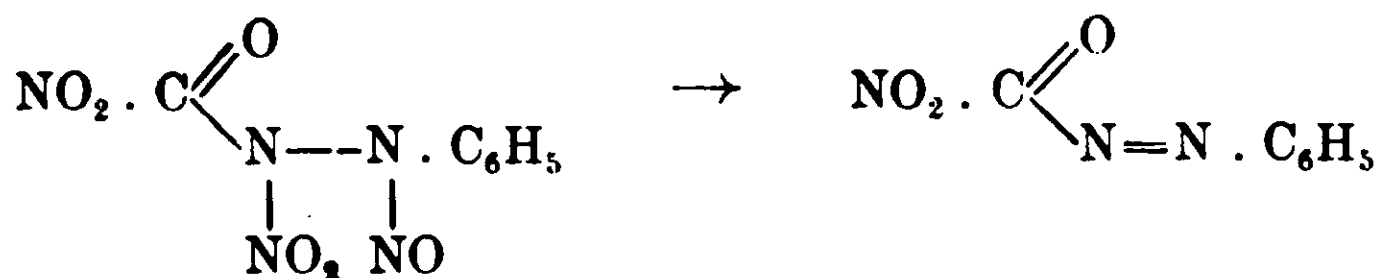
(dove X è Cl, Br, CH_3, NO_2, ...) verso lo stesso solvente. Ho dimostrato infatti (¹) che questi ultimi a contatto dell'etere umido subiscono dapprima una trasposiziono intramolecolare in benzoil-aril-nitro-nitroso-idrazine:

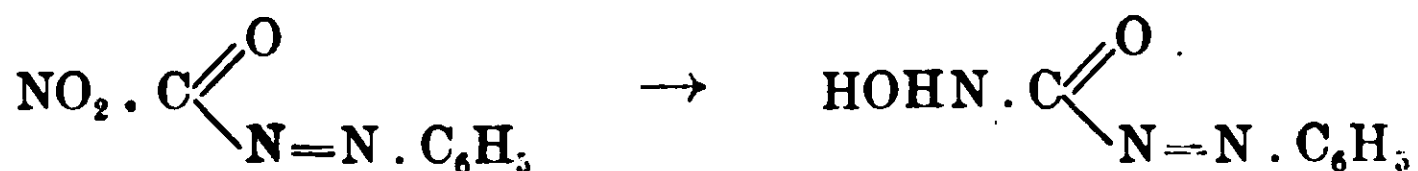
$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow NOON_2ArX \end{matrix} \quad \rightarrow \quad C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N - N . ArX \\ \quad | \quad | \\ \quad NO_2 \ NO \end{matrix}$$

le quali, perdendo spontaneamente, sotto forma di composti nitrosi, due atomi di azoto e tre di ossigeno, si trasformano, a loro volta, in benzoilazoarili:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N - N . ArX \\ \quad | \quad | \\ \quad NO_2 \ NO \end{matrix} \quad \rightarrow \quad C_6H_5 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N = N . ArX \end{matrix}$$

che rappresentano il prodotto finale della reazione.

Ora mi sembra probabile che, analogamente, il sale di fenildiazonio del trinitrometano si isomerizzi dapprima in nitrocarbonil-fenil-nitro-nitroso-idrazina:

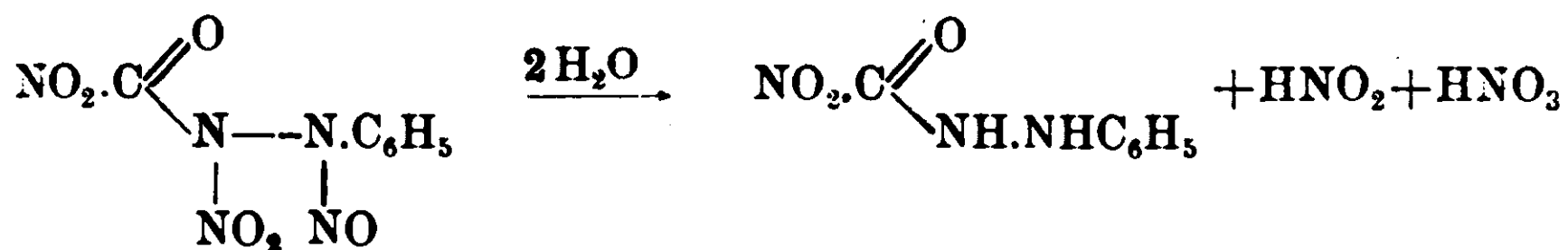
$$NO_2 . C \begin{matrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow NOON_2C_6H_5 \end{matrix} \quad \rightarrow \quad NO_2 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N - N . C_6H_5 \\ \quad | \quad | \\ \quad NO_2 \ NO \end{matrix}$$

dalla quale risulta poi il nitrocarbonilazofenile:

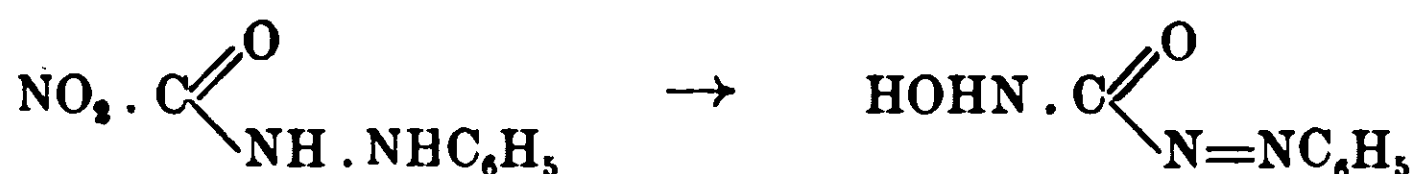
$$NO_2 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N - N . C_6H_5 \\ \quad | \quad | \\ \quad NO_2 \ NO \end{matrix} \quad \rightarrow \quad NO_2 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N = N . C_6H_5 \end{matrix}$$

che finalmente, in seguito ad una ulteriore riduzione del gruppo $-NO_2$ nel gruppo $-NHOH$ (riduzione osservata già in moltissimi casi e che rappresenta il termine intermedio del passaggio dai nitro- agli aminoderivati) si trasforma in acido fenilazoformidrossamico:

$$NO_2 . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N = N . C_6H_5 \end{matrix} \quad \rightarrow \quad HOHN . C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow N = N . C_6H_5 \end{matrix}$$

Potrebbe anche darsi che, come ho dimostrato nei casi della benzoil- e della p-bromobenzoil-fenil-nitro-nitroso-idrazina (²) si formi

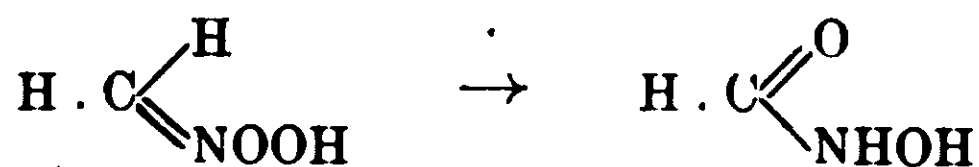
(¹) Gazz. Chim., *39*, I, 559 e 661 (1909); *44*, I, 269 (1914).
(²) Gazz. Chim., *38*, I, 509 (1908) e *39*, I, 599 (1909).

prima, per azione dell'acqua sulla nitrocarbonil-fenil-nitro-nitroso-idrazina, la nitrocarbonilfenilidrazina:

$$NO_2.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown N{-}{-}N.C_6H_5 \\ \quad | \quad\ | \\ \quad NO_2\ NO\end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} NO_2.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH.NHC_6H_5\end{matrix} + HNO_2 + HNO_3$$

(e così si spiegherebbe la comparsa dell'acido nitrico e dell'acido nitroso); ma il passaggio da quest'ultima all'acido fenilazoformidrossamico, cioè la ossidazione del gruppo idrazo in gruppo azo, e la riduzione del nitrogruppo nel gruppo idrossiamidico:

$$NO_2 . C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NH . NHC_6H_5\end{matrix} \rightarrow HOHN . C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown N{=}NC_6H_5\end{matrix}$$

non potendo aver luogo col solo idrogeno contenuto nella molecola, dovrebbe attribuirsi a due altre successive reazioni.

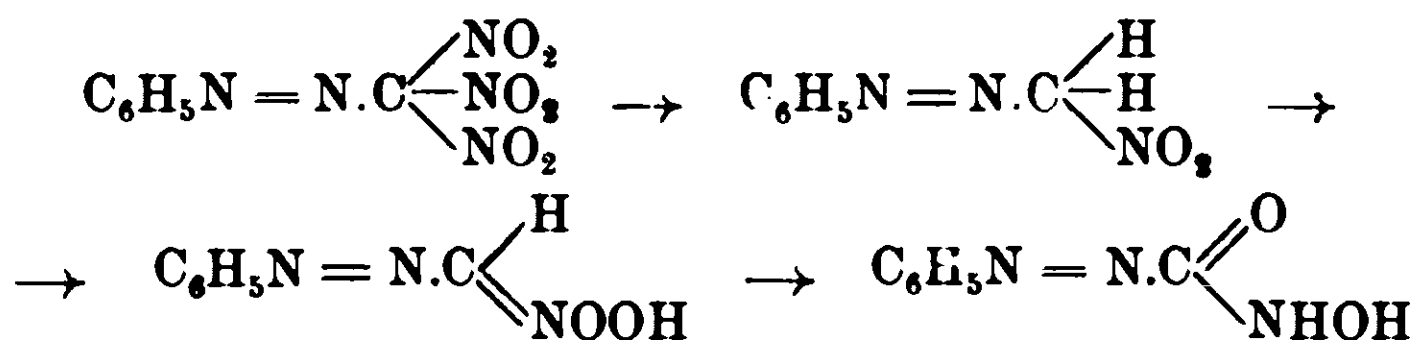
Meno logico mi sembra il supporre che, allo stesso modo col quale il nitrometano (forma nitronica) può, secondo Bamberger e Rust [1], isomerizzarsi in acido formidrossamico:

$$H . C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH\end{matrix} \rightarrow H . C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$$

l'acido fenilazoformidrossamico possa analogamente risultare dal fenilazonitrometano (forma nitronica):

$$C_6H_5N{=}N . C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N{=}N . C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$$

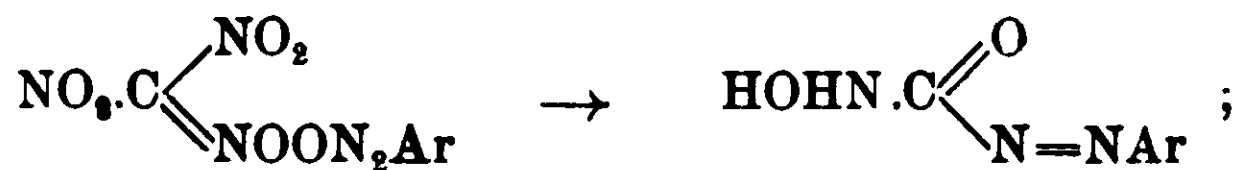
poichè in questo caso si dovrebbe ammettere che il prodotto della copulazione dell'acetato di fenildiazonio col trinitrometano non sia (come dimostrerò più avanti) un sale di diazonio, bensì il fenilazotrinitrometano, capace di lasciarsi sostituire, per azione dell'acqua, due nitrogruppi con due atomi di idrogeno:

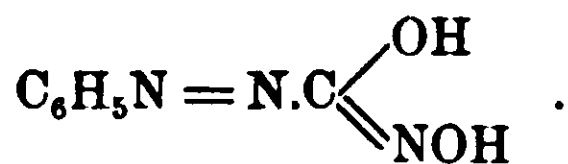
$$C_6H_5N = N.C\begin{matrix}\diagup NO_2 \\ - NO_2 \\ \diagdown NO_2\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N = N.C\begin{matrix}\diagup H \\ - H \\ \diagdown NO_2\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5N = N.C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown\!\!\diagdown NOOH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5N = N.C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown NHOH\end{matrix}$$

Un concetto più chiaro della reazione ritengo di potermelo fare collo studio di altri termini della serie degli acidi azoidrossamici,

[1] Berichte, *35*, 45 (1902).

poichè mi son già assicurato che anche i sali di molti arildiazoni del trinitrometano si comportano allo stesso modo verso l'etere umido e dànno origine ad analoghi composti

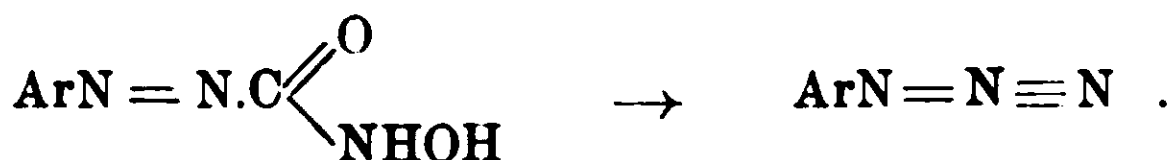
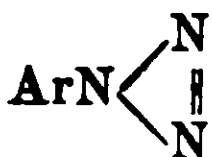
$$NO_2.C\begin{cases}NO_2\\NOON_2Ar\end{cases} \rightarrow HOHN.C\begin{cases}=O\\N=NAr\end{cases};$$

ma per ora mi limito a riferire le mie esperienze sul fenilderivato ed a esporre le ragioni che mi condussero ad attribuirgli la struttura di acido fenilazoformidrossamico $C_6H_5N=N.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases}$ ed a escludere quella tautomera di acido fenilazoformidrossimico [1]

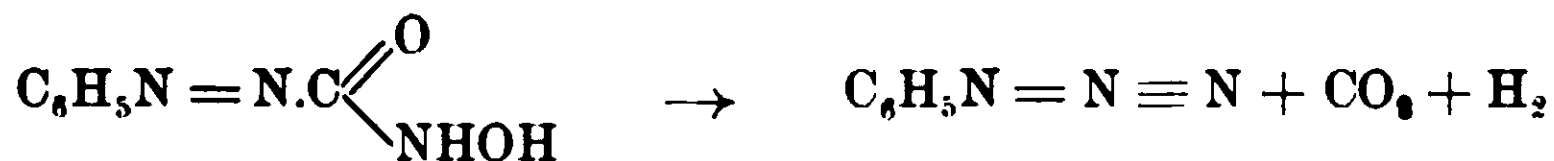
$$C_6H_5N=N.C\begin{cases}OH\\=NOH\end{cases}.$$

La formola $C_6H_5N=N.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases}$ spiega in realtà assai bene tutto il comportamento del mio composto e sopratutto la sua trasformazione in fenilazide

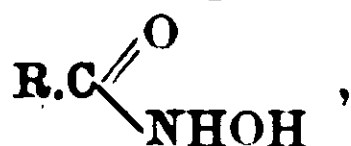
$$C_6H_5N=N.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases} \rightarrow C_6H_5N=N\equiv N$$

reazione questa che, essendo comune a tutti i termini della serie, costituisce un nuovo ed elegante modo di formazione delle arilazidi (arilderivati dell'acido azotidrico o arilazoimidi) $ArN=N\equiv N$ o

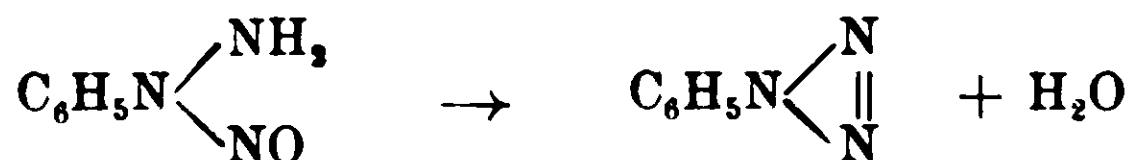
$$ArN\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases}.$$

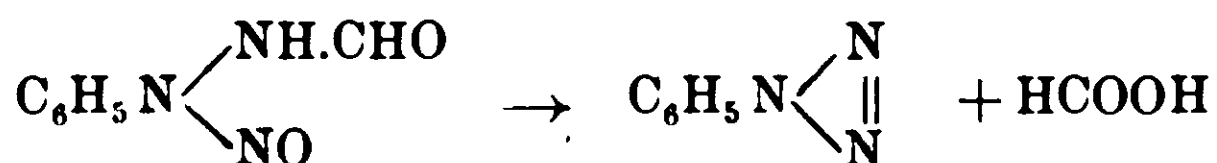
$$ArN=N.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases} \rightarrow ArN=N\equiv N.$$

L'acido fenilazoformidrossamico si decompone infatti, se riscaldato con soluzioni acquose di idrati alcalini, in fenilazide, anidride carbonica e idrogeno

$$C_6H_5N=N.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases} \rightarrow C_6H_5N=N\equiv N+CO_2+H_2$$

[1] I veri acidi idrossamici sono quelli della formola generale

$$R.C\begin{cases}=O\\NHOH\end{cases},$$

però comunemente si dà lo stesso nome ai composti del tipo $R.C\begin{cases}OH\\=NOH\end{cases}$ i quali sono invece acidi idrossimici.

La reazione consiste nell'unione di tre atomi di azoto, due dei quali separati da un atomo di carbonio e può sembrare, a prima vista, assai strana, poichè le azidi risultano, generalmente, da composti in cui tre atomi di azoto sono già uniti fra di loro; p. es. la fenilazide si forma dalla fenilnitrosoidrazina [1]

$$C_6H_5N\langle^{NH_2}_{NO} \rightarrow C_6H_5N\langle^{N}_{N}\| + H_2O$$

o dalla formilfenilnitrosoidrazina [2]

$$C_6H_5N\langle^{NH.CHO}_{NO} \rightarrow C_6H_5N\langle^{N}_{N}\| + HCOOH$$

Tuttavia, considerando che nell'acido fenilazoformidrossamico i due atomi di azoto che si attaccano assieme sono intramezzati dal carbonile, appare evidente l'analogia del mio caso con quello classico della formazione di una molecola di azoto da una di urea per azione degli ipocloriti (o degli ipobromiti) in soluzione alcalina

$$H_2N.CO.NH_2 \xrightarrow{3O} N\equiv N + CO_2 + 2H_2O$$

ed ancora maggiormente colla formazione, nelle stesse condizioni. dell'acido azotidrico dall'azodicarbonamide

$$H_2N.CO.N{:}N.CO.NH_2 \xrightarrow{2O} HN{=}N{\equiv}N + 2CO_2 + NH_3$$

e della fenilazide dalla fenilazocarbonamide

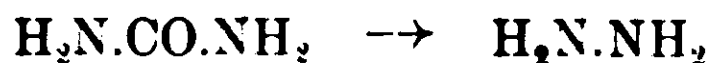
$$C_6H_5N = N.CONH_2 \xrightarrow{2O} C_6H_5N = N \equiv N + CO_2 + H_2O$$

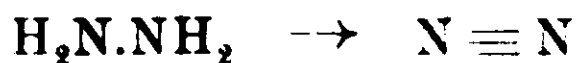
osservate da Darapsky [3].

E ciò tanto più tenendo presente che queste tre reazioni si spiegano con quella stessa trasposizione intramolecolare che avviene quando le amidi son trasformate in amine col metodo di Hofmann. Infatti Schestakow [4] ha dimostrato che nella formazione di azoto dall'urea

$$H_2N.CO.NH_2 + 3NaOCl \rightarrow N_2 + CO_2 + 3NaCl + 2H_2O$$

risulta prima idrazina

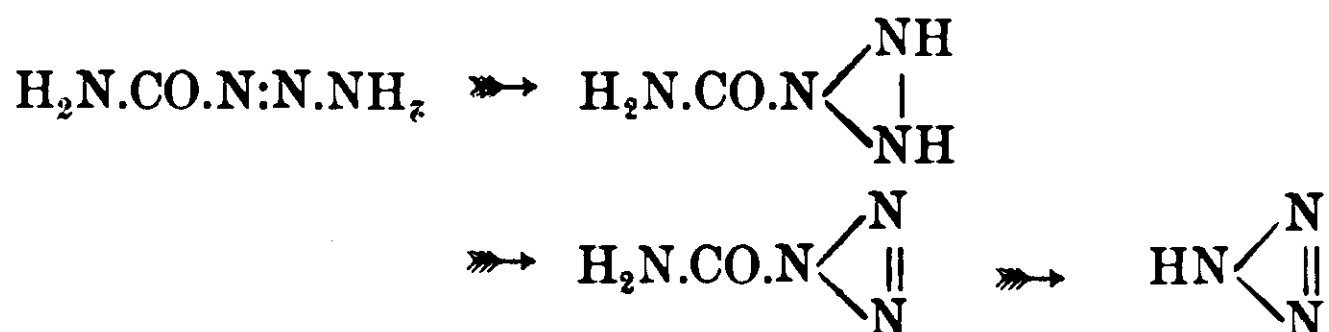
$$H_2N.CO.NH_2 \rightarrow H_2N.NH_2$$

che vien poi ossidata

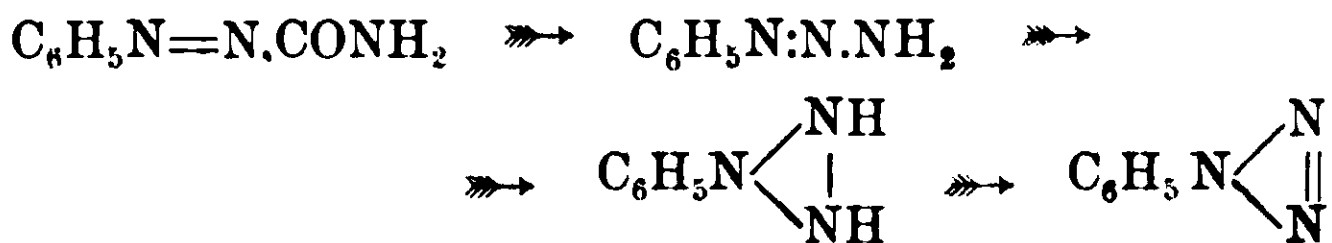
$$H_2N.NH_2 \rightarrow N\equiv N$$

(1) Fischer; Annalen, 190, 92 (1878) e Dimroth, Berichte, *35*, 1032 (1902).
(2) Vedi Nota seguente « Sulla formazione delle azidi ».
(3) Berichte, *40*, 3033 (1907) e Journ. f. Prakt. Chemie, *76*, 433 (1907).
(4) Chem. Zentralblatt, 1905, I, 1227.

Similmente Darapsky (loc. cit.) spiega la formazione dell'acido azotidrico dall'azodicarbonamide ammettendo che essa si trasformi dapprima nell'amide dell'acido triazencarbonico

$$H_2N.CO.N:N.CO.NH_2 \rightarrow H_2N.CO.N:N.NH_2$$

la quale, assumendo la forma tautomera ciclotriazanica, è poi ossidata nell'azide dell'acido aminocarbonico, che finalmente vien saponificata

$$H_2N.CO.N:N.NH_2 \twoheadrightarrow H_2N.CO.N\langle\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} \twoheadrightarrow H_2N.CO.N\langle\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix} \twoheadrightarrow HN\langle\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$$

Così pure ammette che la formazione della fenilazide dalla fenilazocarbonamide sia preceduta dalla formazione del feniltriazene (diazobenzolamide) e del fenilciclotriazano, successivamente ossidato in diazobenzolimide

$$C_6H_5N{=}N.CONH_2 \twoheadrightarrow C_6H_5N:N.NH_2 \twoheadrightarrow C_6H_5N\langle\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix} \twoheadrightarrow C_6H_5N\langle\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}$$

Ad ogni modo, il fatto più evidente, e comune colla mia reazione, si è che il gruppo carbonilico si elimina in tutti i casi sotto forma di anidride carbonica.

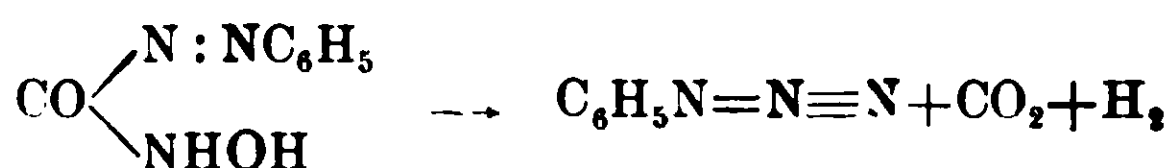
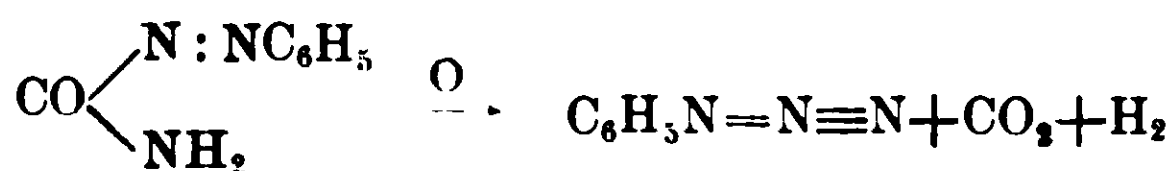
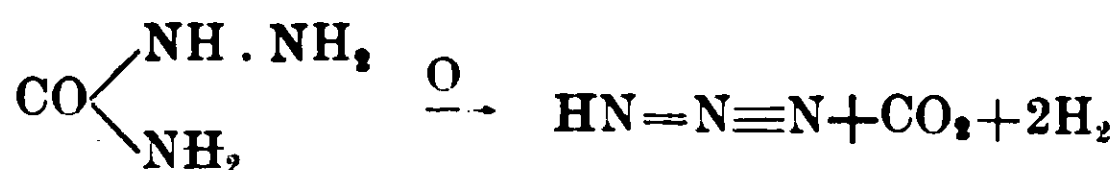
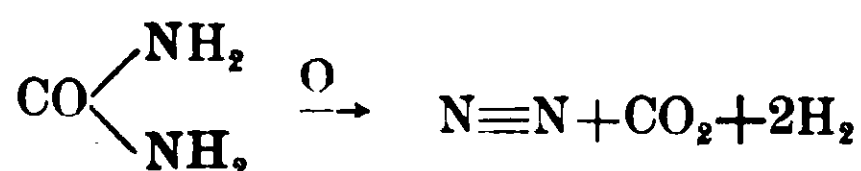
Esiste tuttavia una differenza essenziale fra le reazioni finora note e quella da me trovata per l'acido fenilazoformidrossamico: infatti l'urea, l'azodicarbonamide e la fenilazocarbonamide non dànno, rispettivamente, azoto, acido azotidrico e fenilazide cogli idrati alcalini, se non in presenza di un ipoclorito (o di un ipobromito) il quale fornisce l'ossigeno necessario per la trasformazione del gruppo carbonilico in anidride carbonica e dell'idrogeno in acqua. Si tratta cioè, sempre, di una ossidazione extramolecolare di $>CO$ in $C\langle\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}$; mentre nel mio caso l'anidride carbonica si forma per ossidazione intramolecolare del gruppo $>CO$, senza che sia necessario l'impiego di un ossidante, e per la sola azione degli idrati alcalini. Ciò pel fatto che nella molecola dell'acido fenilazoformidrossamico è già contenuta una quantità di ossigeno sufficente perchè l'anidride carbonica possa originarsi; non però sufficente per trasformare l'idrogeno in acqua, il quale, per conseguenza, si svolge allo stato libero.

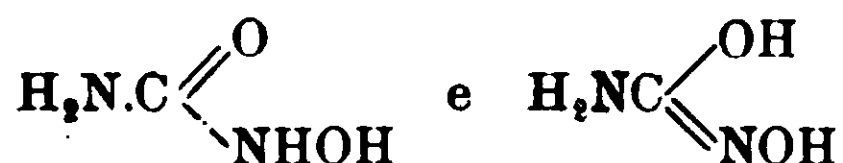
Considerando però l'azodicarbonamide e la fenilazocarbonamide come derivati dall'urea, e supponendo, per comodità di ragionamente, che l'idrogeno di questi composti non venga ulteriormente ossidato dall'ipoclorito (o dall'ipobromito), e che, nel caso dell'azodicarbonamide, quella che entra in reazione sia l'amide dell'acido idrazincarbonico (semicarbazide), allora l'analogia col mio acido fenilazoformidrossamico diventa evidente, poichè esso si comporta come una idrossilurea sostituita

$$CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \xrightarrow{O} N{\equiv}N + CO_2 + 2H_2$$

$$CO\begin{cases} NH.NH_2 \\ NH_2 \end{cases} \xrightarrow{O} HN{=}N{\equiv}N + CO_2 + 2H_2$$

$$CO\begin{cases} N:NC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases} \xrightarrow{O} C_6H_5N{=}N{\equiv}N + CO_2 + H_2$$

$$CO\begin{cases} N:NC_6H_5 \\ NHOH \end{cases} \longrightarrow C_6H_5N{=}N{\equiv}N + CO_2 + H_2$$

Ora, l'idrossilurea esiste, secondo Conducbé ([1]), in due forme

$$H_2N.C\begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases} \quad e \quad H_2NC\begin{cases} OH \\ {=}NOH \end{cases}$$

la prima, di acido aminoformidrossamico, non si colora con cloruro ferrico e dà un cloridrato ; la seconda, di acido aminoformidrossimico dà con cloruro ferrico intensa colorazione azzurra e può formare sali metallici. E poichè il mio acido fenilazoformidrossamico, come il composto $H_2N.C\begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases}$, non si colora con cloruro ferrico, non dà sali metallici, ed è facilmente solubile negli acidi, così mi pare che la struttura $C_6H_5N{=}N.C\begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases}$ da me attribuitagli trovi un'altra conferma.

Quindi sarebbe forse stato più logico chiamarlo β-fenilazoformilidrossilamina, come del resto, per le stesse ragioni, si dovrebbe

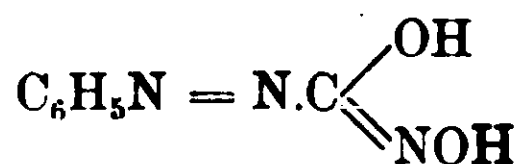
([1]) Annales de Chimie, (8), *12*, 538 (1907) e (8), *13*, (5) (1908).

cambiare il nome di tutti i veri acidi idrossamici $R.C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow NHOH\end{matrix}$ in quello di β-acilderivati deil'idrossilammina.

È bensì vero che gli acidi idrossamici si conoscono sali, ma si ammette che essi derivino dalla forma idrossimica $RC\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}$ ed è pure noto, che, p. es., i sali dell'acido formidrossamico sono poco stabili e si decompongono spontaneamente in carbonati ed ammoniaca, come, d'altronde, dànno facilmente carbonati anche i sali deil'idrossilurea della forma $H_2N.C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}$ e quelli della fenilidrossilurea

$$C_6H_5.HN.C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}$$

Non è quindi illogico supporre che del mio acido possa esistere una forma idrossimica

$$C_6H_5N = N.C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}$$

i cui sali siano suscettibili di subire una decomposizione in carbonati fenilazide e idrogeno [1].

Dai risultati di questo mio lavoro emerge in ultimo la grande diversità di comportamento, verso l'acetato di fenildiazonio, del trinitrometano in confronto del mono- e del dinitrometano. Questi due ultimi nitroidrocarburi dànno rispettivamente fenilidrazone della nitroformaldeide [2] e dinitrometanbisazofenile [3]; mentre il primo dà acido fenilazoformidrossamico

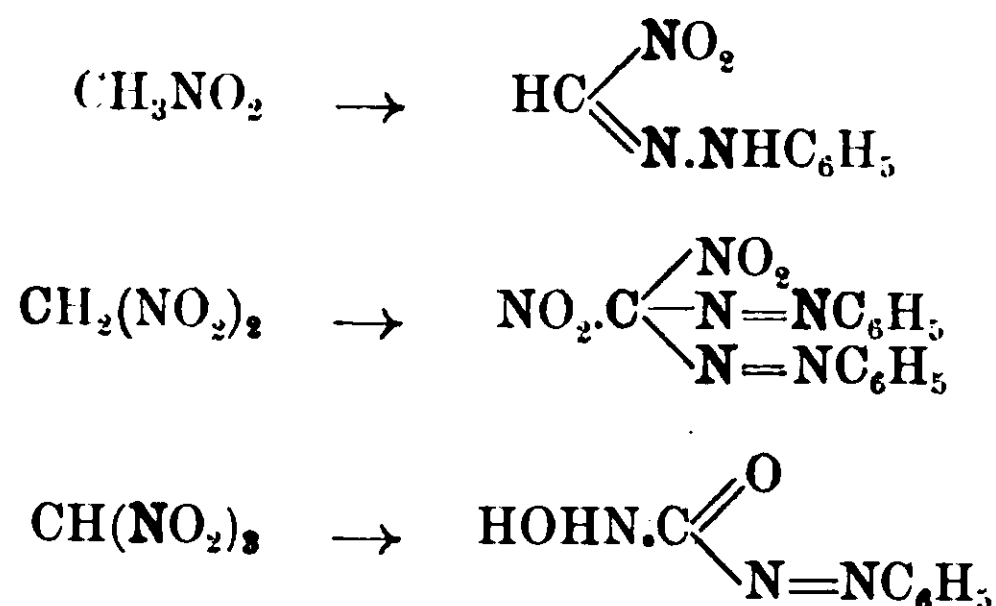
[1] Secondo Olivieri-Mandalà (Gazz. Chim., *40*, I, 102 (1910) gli acidi idrossamici liberi hanno una conduttività elettrica così piccola da non potersi considerare come ionizzati in soluzione acquosa e da far escludere per essi la struttura $R.C\begin{matrix}\nearrow OH\\ \searrow NOH\end{matrix}$.

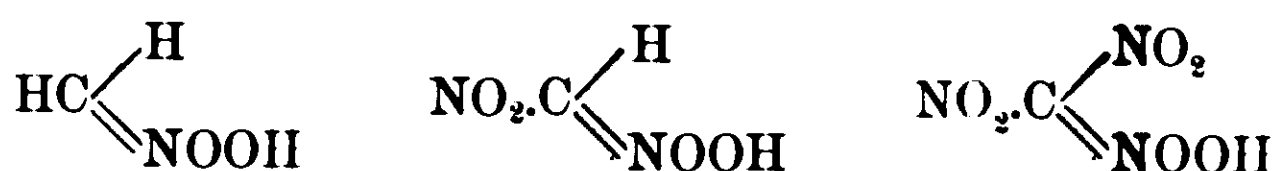
[2] Bamberger; Berichte, *27*, 159 (1894); *33*, 2060 (1900); *34*, 574 (1901),

[3] Duden; Berichte, *26*, 8007 (1898).

$$CH_3NO_2 \rightarrow HC\begin{cases} NO_2 \\ N.NHC_6H_5 \end{cases}$$

$$CH_2(NO_2)_2 \rightarrow NO_2.C\begin{cases} NO_2 \\ N=NC_6H_5 \\ N=NC_6H_5 \end{cases}$$

$$CH(NO_2)_3 \rightarrow HOHN.C\begin{cases} O \\ N=NC_6H_5 \end{cases}$$

il che appare tanto più strano in quanto si attribuisce loro una analoga forma nitronica

$$HC\begin{cases} H \\ NOOH \end{cases} \qquad NO_2.C\begin{cases} H \\ NOOH \end{cases} \qquad NO_2.C\begin{cases} NO_2 \\ NOOH \end{cases}$$

Ma su questo argomento mi riservo di tornare in seguito, non appena avrò ultimato lo studio dell'azione dei sali di diazonio sul dinitrometano, che ho già iniziato in condizioni alquanto diverse da quelle in cui si era messo Duden (loc. cit.).

Sale di fenildiazonio del trinitrometano. — $(NO_2)_2C=NOON_2C_6H_5$ Aggiungendo a poco a poco ad una soluzione, non troppo diluita e ben raffreddata con ghiaccio, di acetato di fenildiazonio (1) una soluzione acquosa, satura a freddo, del sale potassico del trinitrometano (2) (quantità equimolecolari) si ha immediatamente separazione di precipitato giallo cristallino costituito dal sale di fenildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_5$. Raccolto dopo qualche ora, lavato bene con poca acqua gelata, e precipitato con etere dalla sua

(1) Gr. 9,3 di anilina di fresco distillata, gr. 60 di ghiaccio pesto, cc. 20 di acido cloridrico d=1,19. si diazotano colla quautità necessaria di nitrito sodico e si aggiunge una soluzione acquosa di gr. 25 di acetato sodico cristallizzato.

(2) Il sale potassico del trinitrometano $(NO_2)_2C=NOOK$ (potassionitroformio $CK(NO_2)_3$) si ottiene facilmente facendo gocciolare nella soluzione alcoolica del tetranitrometano, ben raffreddata con ghiaccio ed agitata continuamente, un piccolo eccesso di solnzione acquosa di idrato potassico al 100 % previamente diluita con aloool. Si separa così sotto forma di un precipitato giallo cristallino, il quale, lavato con alcool, ove è quasi insolubile, è sufficientemente puro per lo scopo a cui deve servire.

Il tetranitromotano $C(NO_2)_4$ l'ho preparato col metodo di Chattaway Chem. Soc. 97, 2099 (1910); faccio però osservare che è assolutamente necessario usare anidride acetica distillata su acetato sodico fuso ed acido nitrico d=1,53 distillato ooll'eguale volume di acido solforico d = 1,82. Il rendimento è discreto, ma ritengo che il metodo possa essere migliorato.

soluzione in acetone, si presenta in prismetti di color giallo oro, i quali riscaldati esplodono verso 40° con straordinaria violenza [1], secco esplode puro all'urto, e, se è impuro, talvolta anche spontaneamente; ma pure può essere maneggiato senza pericolo e si conserva inalterato per parecchi giorni.

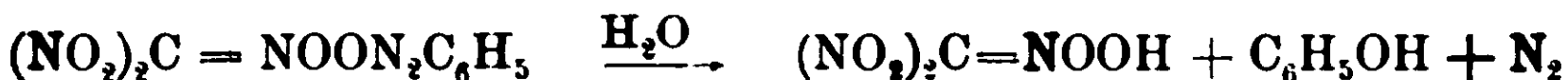
È un pò solubile nell'acqua fredda, discretamente nella calda; la soluzione, gialla, si decompone però lentamente a freddo e rapidamente a caldo con sviluppo di azoto. Tuttavia, operando con le dovute precauzioni, e raffreddando immediatamente in ghiaccio la soluzione fatta a 50-60°, lo si può riottenere per la maggior parte cristallizzato in laminette.

È insolubile a freddo in alcool, etere, cloroformio, benzolo e ligroina, a contatto dei quali si decompone più o meno rapidamente; è invece molto solubile in acetone alla temperatura ordinaria.

Fatto bollire con acqua svolge composti nitrosi e si resinifica; fatto bollire con alcool lo ossida in acetaldeide.

Che il composto ottenuto nel modo sopra detto sia realmente il sale di fenildiazonio del trinitrometano $(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_5$ e non il fenilazotrinitrometano $(NO_2)_3C-N = NC_6H_5$ risulta dai seguenti fatti:

1. per azione dell' acqua si decompone quantitativamente in trinitrometano, fenolo ed azoto.

$$(NO_2)_2C = NOON_2C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} (NO_2)_2C{=}NOOH + C_6H_5OH + N_2$$

In realtà da gr. 0,3010 di sostanza (cristallizzata da acetone più etere e seccata nel vuoto) riscaldati con acqua a bagno maria, in apparecchio adatto, si ottenne una soluzione di trinitrometano e di fenolo, mentre si svolsero cc. 31,1 di azoto ($H^0 = 744$ mm., $t = 14°$) ossia gr. 0,035949.

Cioè su cento parti: trovato azoto 11,61; calcolato per $C_7H_5N_5O^6$, azoto diazoico 10,98.

2. introdotto a poco a poco in acido cloridrico al 35 % previamente raffreddato in miscuglio frigorifero, vi si scioglie immediatamente scindendosi in cloruro di fenildiazonio ed in nitroformio

$$(NO_2)_2C{=}NOON_2C_6H_5 \xrightarrow{HCl} C_6H_5N_2Cl + (NO_2)_2C{=}NOOH$$

[1] Una piccolissima quantità di sostanza, posta in un tubetto per punti di fusione, esplodendo a detta temperatura, frantumò il termometro ed i due becher del bagno d'olio.

Il primo fu riconosciuto trasformandolo con soluzione alcalina di β-naftolo in fenilazo-β-naftolo (p. f. 134°); il secondo lo si isolò, nei due casi, come sale di *nitron*, sale che ho pure preparato, per confronto, trattando la soluzione acquosa del potassionitroformio con soluzione acetica di *nitron* (1,4-difenil-3,5- endanilo-diidrotriazolo $(C_6H_5)_2C_3N_3 . NHC_6H_5$).

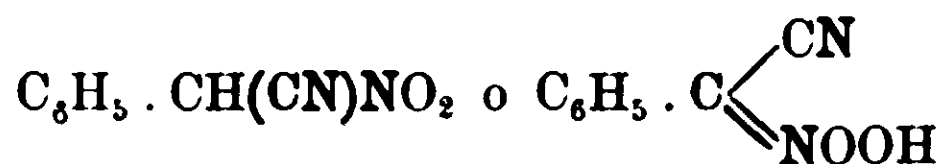
Il sale di nitron del trinitrometano $CH(NO_2)_3 . C_{20}H_{16}N_4$, finora non descritto, si ottiene così immediatamente sotto forma di un precipitato giallognolo, il quale cristallizzato dall'alcool, si presenta in aghetti splendenti, color giallo oro, fusibili a 150° con viva decomposizione,

Gr. 0,0922 di sostanza fornirono cc. 17 di azoto ($H_0 = 739$ mm., $t = 14_0$), ossia gr. 0,019517.

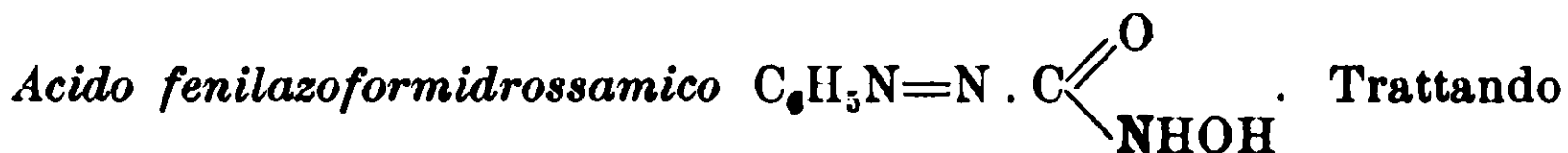
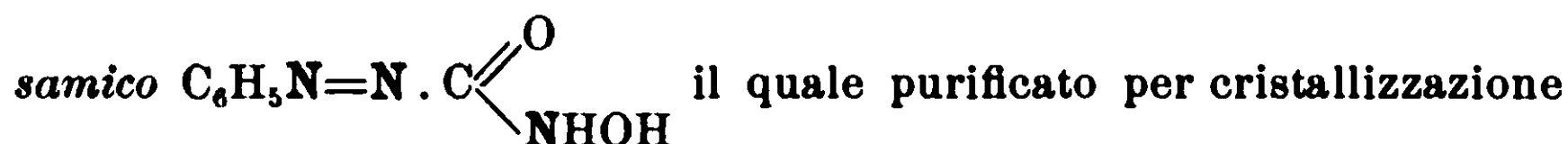
Caoè su cento parti: calcolato per $C_{21}H_{17}N_7O_6$ azoto 21,16; trovato, azoto 21,16.

É molto solubile nell'alcool a caldo, discretamente a freddo; insolubile nell'etere. Siccome è pochissimo solubile nell'acqua bollente e praticamente insolubile nell'acqua a freddo, così alle incompatibilità già note (acido picrico, ecc.) nel dosaggio dell'acido nitrico col *nitron*, bisogna aggiungere anche la presenza del nitroformio.

Dimostrata in tal modo la struttura del prodotto della copulazione fra il trinitrometano e l'acetato di fenildiazonio, credo opportuno osservare che anche pel composto risultante in modo analogo dal fenildinitrometano $C_6H_5 . CH(NO_2)_2$ o $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NOOH \end{matrix}$ avevo ammesso [1] che si trattasse del sale di diazonio $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ \diagdown NOON_2C_6H_5 \end{matrix}$, pur riconoscendo che, per alcune sue proprietà, lo si poteva considerare come fenilazofenildinitrometano $C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NO_2 \\ -NO_2 \\ \diagdown N{=}NC_6H_5 \end{matrix}$. Invece al prodotto della copulazione del fenilciannitrometano

$$C_6H_5 . CH(CN)NO_2 \text{ o } C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown NOOH \end{matrix}$$

[1] *Gaz. Chim.*, *38*,1, 509 (1908) e *39*, II, 535 (1909).

collo stesso acetato di fenildiazonio ([1]) ho dovuto attribuire la costituzione di un fenilazofenilciannitrometano $C_6H_5 . C \begin{cases} CN \\ NO_2 \\ N{=}NC_6H_5 \end{cases}$.

Certo però i tre composti presentano grandi differenze nel loro comportamento, malgrado si ottengano tutti colla medesima reazione.

Acido fenilazoformidrossamico $C_6H_5N{=}N . C \begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases}$. Trattando il sale di fenildiazonio del trinitrometano ([2]) con etere umido, ove è insolubile, agitando spesso, ed evitando ogni aumento di temperatura col tenere il recipiente in cui ha luogo la reazione sempre immerso nell'acqua fredda, il sale a poco a poco si scioglie completamente con sviluppo di bolle gassose e di pochi composti nitrosi. Lavando quindi la soluzione eterea ([3]), che è colorata in rosso-bruno, con poca acqua e lasciandola evaporare spontaneamente all'aria ([4]) si ottiene come residuo solido giallognolo *l'acido fenilazoformidrossamico* $C_6H_5N{=}N . C \begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases}$ il quale purificato per cristallizzazione prima dall'acqua acidulata con acido nitrico (scaldata a 80-90°) poi dagli eteri di petrolio e finalmente dall'alcool, si presenta in magnifici aghi appiattiti splendenti di colore bianco con riflessi paglierini, fusibili a 84-85° senza decomposizione

I. gr. 0,1944 di sostanza fornirono gr. 0,3623 di anidride carbonica e gr: 0.0734 di acqua

([1]) *id.*, *39*, II, 546 (1909).

([2]) Per questa preparazione conviene impiegare senz'altro il sale come lo si ottiene dalla reazione fra il sale di potassio del nitroformio e l'acetato di fenildiazonio, dopo lavatura con poca acqua gelata e semplicemente spremuto alla pompa.

([3]) Se per effetto dell'aumento spontaneo di temperatura, la reazione procede troppo energicamente, si deposita sulle pareti del recipiente una piccolissima quantità di una sostanza insolubile in tutti i solventi organici, eccetto il cloroformio, dal quale si separa, per concentrazione, in polvere cristallina di colore rosso-bruno fusibile verso 305° con decomposizione, Essa si forma pure per azione dell'alcool assoluto a freddo sul sale di fenildiazonio del trinitrometano; mi riservo di studiarla in seguito.

([4]) Distillando l'etere a b. m. si formerebbe un pò di acido p-nitrofenilazoformidrossamico $NO_2C_6H_4 N{=}N . C \begin{cases} {=}O \\ NHOH \end{cases}$, del qnale dirò più avanti

II. G. 0,0950 di sostanza fornirono cc. 21,1 di azoto ($H_0 = 742$mm, $t = 12°,5$) ossia gr. 0,024521

III. Gr. 0,1144 di sostanza fornirono cc. 25,5 di azoto ($H_0 = 747$ mm, $t = 15°,5$) ossia gr. 0,029461

Cioè su cento parti:

	trovato			calc. per $C_7H_7N_3O_2$
	I	II	III	
Carbonio	50,82	—	—	50,90
Idrogeno	4,19	—	—	4.24
Azoto	—	25,81	25,75	25.45

La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico, usando come solvente l'acido acetico, ne conferma la formula

			peso molecolare	
sostanza	concentrazione	abbassamento	trovato	calc. per $C_7H_7N_3O_2$
gr. 0,2011	1,307	$0_0,315$	161	165
gr. 0,3977	2,587	$0_0,605$	166	

É molto solubile a caldo e discretamente a freddo in alcool; solubile a freddo in etere, acetone, benzolo e cloroformio; discretamente a caldo e poco freddo in ligroina; poco a caldo e pochissimo a freddo in eteri di petrolio. É pure alquanto solubile in acqua a caldo e poco a freddo; più solubile nell' acqua acidulata con acidi minerali o con acido acetico: il risultato della crioscopia però esclude che l'acido fenilazoformidrossamico abbia funzione basica.

Riduce lentamente a freddo e rapidamente a caldo il nitrato di argento ammoniacale ed il liquido di Fehling.

Si scioglie a freddo nell'acido solforico concentrato senza colorazione, lo stesso si può dire dell'acido nitrico $d = 1,52$; nei due casi riprecipita inalterato per aggiunta di acqua.

L'anidride cromica in soluzione acetica lo ossida completamente all'ebollizione; il tricloruro ed il pentacloruro di fosforo, l'acqua di bromo, l'anidride acetica, il permanganato potassico in soluzione acida o neutra, non hanno su di esso alcuna azione.

Non colora il cloruro ferrico, nè da sali coll'acetato di rame.

E' invece rapidamente decomposto a caldo dagli idrati alcalini in fenilazide , anidride carbonica e idrogeno.

$$C_6H_5N = N . C\begin{cases}O \\ NHOH\end{cases} \longrightarrow C_6H_5N_3 + CO_2 + H_2$$

Riscaldandolo infatti con soluzione di idrato sodico al 20 %, prima ancora che il liquido entri in ebollizione ha luogo viva effervescenza, distillando poi col vapore passa la fenilazide $C_6H_5N_3$, la quale per trattamento a 70-80° con acido nitrico d = 1.40, fu trasformata, secondo le indicazioni di Tilden (1) nel suo p–nitroderivato $NO_2C_6H_4N_3$, che, cristallizzato dalla ligroina, si presenta in laminette giallognole fusibili a 72°, conforme ai dati di Bamberger e Renauld (2).

Gr. 0,0750 di sostanza fornirono cc. 22,8 di azoto (H_0=742 mm, t=18°), ossia gr. 0,025873.

Cioè su cento parti: trovato azoto 34,49; calcolato per $C_6H_4N_4O_2$ azoto 34,15.

Lo stesso avviene per riscaldamento cogli idrati alcalino-terrosi, p. es. coll'acqua di barite; con quest'ultima l'eliminazione dell'anidride carbonica dall'acido fenilazoformidrossamico è più evidente, poichè si separa il carbonato di bario insolubile.

Analogo comportamento ha verso le soluzioni concentrate dei carbonati alcalini: fatto bollire con queste fornisce pure, però più lentamente, fenilazide.

Riscaldato per tre ore in tubo chiuso a 175-180° con acido cloridrico fumante subisce una profonda decomposizione, fra i prodotti della quale ho riconosciuto la fenilazide, l'anilina e l'ammoniaca.

Non sono finora riuscito ad ottenere dall'acido fenilazoformidrossamico il corrispondente idrazocomposto $C_6H_5NH.NH.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NHOH}}$ e fra i prodotti della riduzione del primo, sia con acido acetico e polvere di zinco, che con amalgama di alluminio, ho soltanto potuto riscontrare l'ammoniaca e la fenilidrazina.

Aggiungendo, p. es., alla soluzione dell'acido fenilazoformidrossamico in acido acetico glaciale, polvere di zinco sino a che il liquido non contenga più sostanza inalterata, cioè non precipiti più se diluito con acqua, filtrando ed agitando il filtrato con benzaldeide, si separa immediatamente il benzalfenilidrazone $C_6H_5CH:N.NHC_6H_5$ il quale, cristallizzato dall'alcool, si fonde a 156°.

Gr. 0,0910 di sostanza fornirono cc. 11,2 di azoto (H^0=743 mm., t=13°), ossia gr. 0,013006.

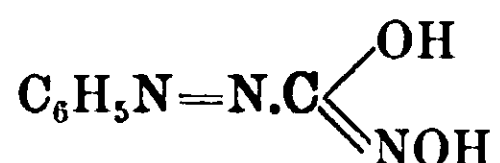
(1) Chem. Soc. 63, 257 (1893).
(2) Berichte, 30, 2288 (897).

Cioè su cento parti: trovato, azoto 14,24; calcolato per $C_{13}H_{12}N_2$ azoto 14,28.

Accenno per ultimo al fatto che l'acido fenilazoformidrossamico è insolubile negli idrati alcalini a freddo; però dopo qualche ora di contatto, p. es. con idrato sodico al 20 %. la sostanza ed il liquido cominciano a colorarsi in giallo, più tardi si inizia uno sviluppo gassoso e dopo parecchi giorni al fondo del recipiente si separa fenilazide; lo stesso si verifica, ma più rapidamente, con ammoniaca d = 0.90.

D'altra parte, sospendendo l'acido fenilazoformidrossamico in poco alcool assoluto ed aggiungendo potassa alcoolica, la sostanza si scioglie immediatamente con leggero sviluppo di calore e la soluzione, giallognola, non precipita più per aggiunta di acqua. Acidificando con acido solforico si separa un olio giallognolo il quale, a differenza del composto primitivo, è facilmente e completamente solùbile a freddo negli idrati alcalini.

Se il nuovo composto sia l'acido fenilazoformidrossimico

$$C_6H_5N{=}N.C\begin{cases}OH\\NOH\end{cases}$$

mi riservo di stabilire in seguito: ad ogni modo esso, riscaldato con idrato sodico al 20 % dà fenilazide.

Acido p-nitrofenilazoformidrossamico. $NO_2C_6H_4:N{=}N.C\begin{cases}O\\NHOH\end{cases}$. - Si prepara scaldando a bagno maria l'acido fenilazoformidrossamico con acido nitrico d = 1,52, versando in ghiaccio il prodotto della reazione e cristallizzandolo dall'alcool. Si presenta così in fini aghi appiattiti o in amine splendenti di colore giallognolo, fusibili a 165-66° senza decomposizione.

I. Gr. 0,3343 di sostanza fornirono gr. 0,4900 di anidride carbonica e gr. 0,0950 di acqua.

II. Gr. 0,0573 di sostanza fornirono cc. 12,9 di azoto (H_0=748 mm. t=10°5), ossia gr. 0,015238.

Cioè su cento parti:

	trovato I	trovato II	calc. per $C_7H_6N_4O_4$
Carbonio	39,97	—	40,00
Idrogeno	3,15	—	2,85
Azoto	—	26,59	26,66

E' discretamente solubile a caldo e poco a freddo nell' alcool; poco a caldo e pochissimo a freddo in ligroina; solubile a freddo in acetone; molto a caldo e meno a freddo in benzolo e cloroformio; pochissimo solubile in etere; insolubile in eteri di petrolio. E' un po' solubile nell'acqua bollente ed appena in tracce nella fredda, più facilmente in presenza di acido nitrico; solubile a freddo senza alterazione negli acidi solforico e nitrico concentrati.

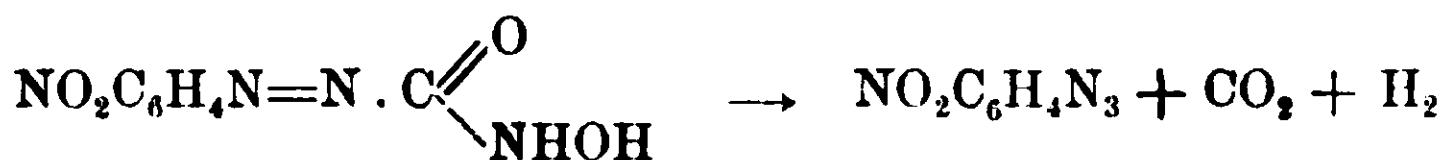
Ho già detto che l'acido p-nitrofenilazoformidrossamico può riscontrarsi in piccola quantità fra i prodotti della decomposizione del sale di fenildiazonio del trinitrometano in presenza di etere umido, quando la reazione è troppo rapida (cioè avviene a temperatura troppo elevata); ovvero quando si distilla, in ultimo, l'etere a bagno maria. In questi casi, dopo aver cristallizzato il residuo dall'acqua nitrica, bisogna estrarlo ripetutamente a caldo con eteri di petrolio che sciolgono l'acido fenilazoformidrossamico e lasciano indisciolto il suo p-nitroderivato, il quale, cristallizzato poi dall'alcool, si ha facilmente puro e fusibile a 165-66°.

Gr. 0,1018 di sostanza fornirono cc. 23,5 di azoto (H_0=743 mm., t = 14°), ossia gr. 0,027127.

Cioè su cento parti: trovato: azoto 26,64; calcolato per $C_7H_6N_4O_4$, azoto 26,66.

La formazione dell'acido p-nitrofenilazoformidrossamico nelle condizioni ora dette è una prova che nella decomposizione del sale di fenildiazonio del trinitrometano si origina acido nitrico.

E' insolubile a freddo negli idrati alcalini; riscaldato con questi si scinde rapidamente in p-nitrofenilazide, anidride carbonica e idrogeno

$$NO_2C_6H_4N{=}N\,.\,C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow NHOH\end{matrix} \longrightarrow NO_2C_6H_4N_3 + CO_2 + H_2$$

La p-nitrofenilazide $NO_2C_6H_4N_3$ si isola distillando col vapore, e cristallizzata dalla ligroina si presenta in laminette, appena giallognole fusibili a 71-72° conforme ai dati di Bamberger e Renauld [1].

[1] Berichte, 30, 2288 (1897).

Gr. 0,0720 di sostanza fornirono cc. 21,2 di azoto (H_0=736 mm., t = 12°), ossia gr. 0,024450.

Cioè su cento parti: trovato azoto 33.96; calcolato per $C_6H_4N_4O_2$ azoto 34,15.

Lo stesso comportamento ha verso l'acqua di barite: in questo caso si separa il carbonato di bario insolubile.

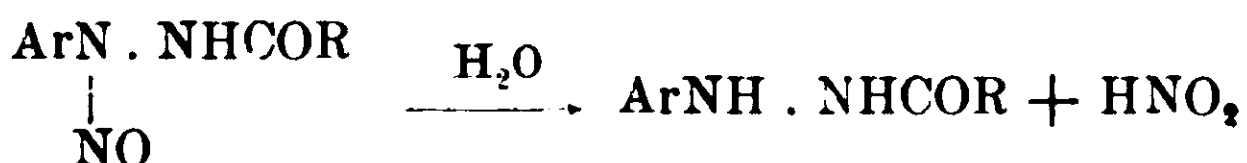
Sassari — Istituto di Chimica Farmaceutica della Regia Università — Maggio 1915.

Sulla formazione delle azidi.

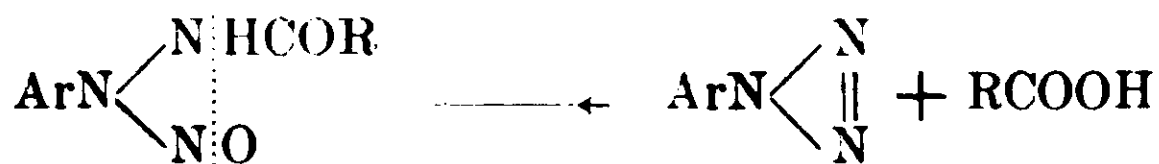
Nota di O. PONZIO e G. CANUTO.

(Giunta il 26 maggio 1915).

Abbiamo già accennato, in alcune Note precedenti [1], alla proprietà delle acilarilnitrosoidrazine di trasformarsi, per azione dell'acqua bollente, in acilarilidrazine

$$\underset{\displaystyle NO}{\overset{}{ArN\,.\,NHCOR}} \xrightarrow{H_2O} ArNH\,.\,NHCOR + HNO_2$$

Questa reazione, estesa e generalizzata poi da Giovetti [2], consiste nella sostituzione del nitrosogruppo con un atomo di idrogeno, e, teoricamente, dovrebbe esser favorita dalla presenza degli idrati alcalini.

Invece, come risulta da quanto diremo più avanti, le acilarilnitrosoidrazine riscaldate con idrato sodico al 20 % subiscono una trasformazione di tutt'altro genere e danno origine ad arilazidi (arildiazoimidi)

$$ArN\begin{cases} N\,\vdots\,HCOR \\ N\,\vdots\,O \end{cases} \longrightarrow ArN\begin{cases} N \\ \| \\ N \end{cases} + RCOOH$$

le quali si posson facilmente isolare, essendo tutte volatili col vapor d'acqua.

La formazione di queste ultime è la prova più evidente della posizione che va ad occupare il gruppo —NO quando si nitrosano le acilarilidrazine e conferma la dimostrazione che di tale fatto era stata data finora soltanto per via indiretta.

[1] Gazz. chim., *38*, I, 509 e 526 (1908): *39*, I, 559 (1909),
[2] Gazz. chim., *39*, II, 655 (1909),

Essa conduce ad attribuire alle arilazidi la forma ciclica

$$ArN\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

e non quella aperta $Ar - N = N \equiv N$, ed è analoga alla formazione della fenilazide dalla fenilnitrosoidrazina (1)

$$C_5H_6N\left\langle\begin{matrix}NH_2\\ NO\end{matrix}\right. \longrightarrow H_2O + C_6H_5N\left\langle\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\right.$$

ma ha luogo soltanto nel caso in cui R è un radicale alifatico.

Formilfenilnitrosoidrazina $C_6H_5N(NO) . NH . CHO$. — Fu preparata secondo le indicazioni di Wohl (2). Sciolta in idrato sodico al 20 °/₀ ed assoggettata all'azione di una corrente di vapore fornisce fenilazide $C_6H_5N_3$ ed un po' di anilina.

Eliminata quest'ultima per lavatura con acido cloridrico diluito, l'azide fu nitrata secondo Tilden (3) e trasformata in p-nitrofenilazide $NO_2C_6H_4N_3$ che cristallizzata dalla ligroina, si ebbe in laminette paglierine fusibili a 71° conforme ai dati di Bamberger e Renauld (4).

Gr. 0,0689 di sostanza fornirono cc. 20,2 di azoto ($H_0 = 732$ mm., $t = 10°$), ossia gr. 0,023394.

Cioè su cento parti: trovato azoto 33,95; calcolato per $C_6H_4N_4O_2$ azoto 34,14.

Formil-p-bromofenilnitrosoidrazina $BrC_6H_4 . N(NO) . NH . CHO$. — Fu preparata col metodo consigliato da Giovetti (5). Sciolta in idrato sodico al 20 °/₀ e distillata col vapore forni, assieme ad un po' di p-bromoanilina, la p-bromofenilazide $BrC_6H_4N_3$, facilmente separabili per le loro proprietà.

Acetilfenilnitrosoidrazina $C_6H_5N(NO)NHCOCH_3$. — Preparata secondo le indicazioni di Wohl e Schiff (6), sciolta in idrato sodico e distillata col vapore forni esclusivamente fenilazide $C_6H_5N_3$.

Acetil-p-bromofenilnitrosoidrazina $BrC_6H_4N(NO) . NHCOCH_3$. — Questo composto, non ancora descritto, fu preparato sciogliendo l'ace-

(1) Fischer: Annalen, *190*, 92 (1878) e Dimmroth: Berichte, *35*, 1032 (1902).

(2) Berichte, *33*, 2759 (1900).

(3) Chem. Soc., *63*, 257 (1893).

(4) Berichte, *30*, 2288 (1897).

(5) Gazz. chim., *39*, II, 658 (1909). In questa Nota ci deve essere un errore di stampa, poichè la formil-p bromofenilidrazina si prepara con acido formico al 50 °/₀ e non al 5 °/₀.

(6) Berichte, *35*, 1902 (1902).

til-p-bromofenilidrazina $BrC_6H_4NH . NHCOCH_3$ in idrato sodico doppio normale, aggiungendo la quantità teorica di nitrito sodico, e, dopo raffreddamento con miscuglio frigorifero, acidificando con acido solforico doppio normale. Purificato per precipitazione dalla sua soluzione in etere, con eteri di petrolio, costituisce laminette giallognole, fusibili a 108-110° con viva decomposizione.

Gr. 0,0755 di sostanza fornirono cc. 10,5 di azoto (H_0 = 730 mm., t = 10_0,5), ossia gr. 0,012102.

Cioè su cento parti: trovato azoto 16,03; calcolato per $C_8H_8N_3O_2Br$, azoto 16,27.

E' solubile a freddo in alcool, etere, acetone; solubile a caldo e poco a freddo in benzol e cloroformio; insolubile in etere di petrolio.

Con acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-vinosa intensa; fatta bollire con acqua svolge composti nitrosi e si trasforma in acetil-p-bromofenilidrazina $BrC_6H_4N(NO) . NHCOCH_3$, fusibile a 161° conforme ai dati di Bolsing e Tafel (¹).

Per contro sciogliendo l'acetil-p-bromofenilnitrosoidrazina in idrato sodico al 20 % e distillando col vapore si ottiene p-bromofenilazide $BrC_6H_4N_3$.

Benzoilfenilnitrosoidrazina $C_6H_5N(NO) . NHCOC_6H_5$. — Preparata secondo le indicazioni di Wosvinkel (²), sciolta in idrato sodico al 20 % e distillata col vapore si altera alquanto, ma non fornisce affatto fenilazide.

(¹) Berichte, *25*, 1155 (1882).
(²) Berichte, *34*, 2352 (1901).

Sassari. — Istituto di Chimica farmaceutica della R. Università — maggio 1915.

Miscugli di esplosivi nitrati e nitrazione del toluene.
Nota di MICHELE GIUA.
(Giunta il 25 maggio 1915).

Con l'introduzione nella tecnica degli esplodenti di sostanze nitrate derivate da idrocarburi aromatici o da prodotti di trasformazione (nitroamine, nitrofenoli, ecc.) si è diffuso, in casi speciali, l'uso di miscugli binari e qualche volta ternari. Dopo le ricerche di Laurent ([1]), Piria ([2]), Körner ([3]) e Hepp ([4]), che chiarirono la costituzione e la formazione dell'acido picrico e soprattutto dopo i tentativi fatti intorno al 1869 da Designolle, Brugère e Abel che condussero all'applicazione, come esplodenti, del sale sodico e ammonico dell'acido picrico, esso non fu adoperato solamente allo stato puro, ma bensì mescolato ad altre sostanze organiche nitrate. Questi miscugli, che hanno sempre un punto di fusione inferiore a quello dei due componenti, si impiegano in parte per le proprietà peculiari dell'acido picrico, ma soprattutto per ovviare ad alcuni inconvenienti gravi nella fusione e compressione del trinitrofenolo puro.

Girard dà la seguente nota dei miscugli di sostanze organiche nitrate (in rapporto molecolare) adoperate come esplosivi:

	p. f.	p. f. miscela
Acido picrico	122°	49°
Nitronaftalina	61°	
Acido picrico	122°	47°
Binitrotoluene	71°	
Acido picrico	122°	70°
Trinitrocresolo	107°	
2 Acido picrico	122°	78°
1 trinitrocresolo	107°	

La miscela di acido picrico e trinitrocresolo fu denominata « Kresylite » e adoperata allo stato fuso; la presenza del trinitrocresolo rende l'acido picrico meno pericoloso e la miscela è più resistente all'urto, richiedendo un innesco maggiore per l'esplosione.

([1]) A., *43*, 219 (1842).
([2]) A., *56*, 63 (1845).
([3]) Ztschr. Chem., 1868, 322.
([4]) A., *215*, 352 (1882).

Anche con la sostituzione dell'acido picrico col trinitrotoluene — sostituzione dovuta certamente ai progressi fatti dalla grande industria chimica in Germania nella preparazione degli acidi concentrati, soprattutto quella dell'acido solforico con il processo di contatto — si diffuse largamente l'uso del trinitrotoluene in miscele particolari. Le proprietà relativamente inerti, rispetto a quelle fortemente acide del trinitrofenolo, permettono un facile impiego del trinitrotoluene puro, fuso e compresso, come materiale da scoppio: ma esso entra anche come componente in molte miscele esplosive, sia con sostanze organiche nitrate, sia nei cosiddetti esplosivi al nitrato ammonico. Il « plastrotyl », introdotto da C. E. Bichel ([1]), è una miscela di trinitrotoluene, mono- e bi-nitrotoluene, più alcune resine; il trinitrotoluene plastico di J. Rudeloff ([2]) per granate e torpedini è una miscela di trinitrotoluene, binitrotoluene gelatinizzato con cotone collodio, clorato potassico e nitrato di piombo.

La « macarite » preparata da J. de Macar, è una miscela di 4 molecole di trinitrotoluene (28.1 p.) e 7 molecole di nitrato di piombo (71,9 p.).

La « yonckite » di Daniel ([3]) è una miscela di trinitrotoluene, (20 %) perclorato ammonico (20 %), nitrato ammonico (27 %), nitrato sodico (27 %) e nitrato di piombo (6 %).

L' « ammonal », in uso nell'esercito e nella marina austriaca è un miscuglio meccanico di trinitrotoluene, nitrato ammonico, carbone e alluminio.

L'uso, a scopo militare, di miscele esplosive in cui il trinitrotoluene entra come componente principale, è ammesso in un'opera pregevole e recente di R. Escales ([4]). A pag. 23 questi scrive: « Oltre ad essere applicato estesamente allo stato puro a scopo militare, il trinitrotoluene è un componente principale di molti esplosivi in unione con altri nitrocomposti o con sostanze ricche di ossigeno *(Sauerstoffsträger)* sia per esplodenti di sicurezza, sia per quelli ad uso militare ».

Fra i vari nitrocomposti aromatici che in questi ultimi tempi

([1]) D. R. P. 193213 (24 maggio 1906).

([2]) D. R. P. 201306 (29 settembre 1906).

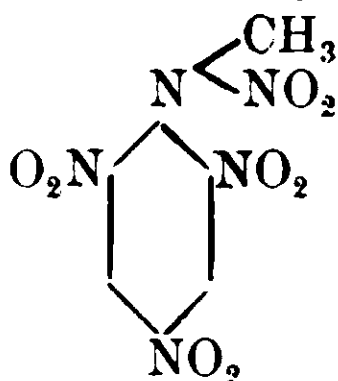
([3]) Mém. poudr. salp., XVII, pag. 170 (1913-14).

([4]) « Nitrosprengstoffe », voi. VI dell'opera dello stesso A., « Die Explosivstoffe », Leipzig, 1915.

hanno acquistato grande importanza sono da ricordare la tetranitrometilanilina o trinitrometilnitroamina ([1]).

$N<^{CH_3}_{NO_2}$

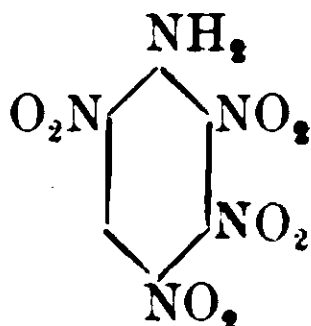
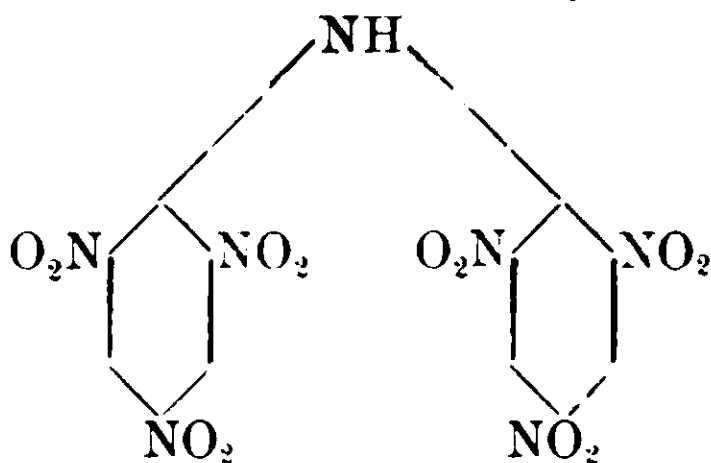
O_2N — NO_2

NO_2

la tetranitroanilina, scoperta recentemente da Flürscheim e Simon ([2])

NH_2

O_2N — NO_2

NO_2

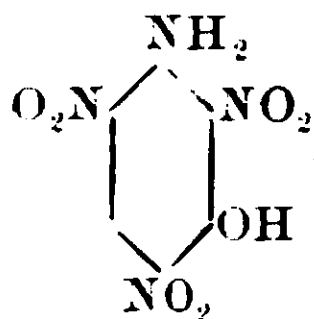
NO_2

e l'esanitrodifenilamina o p.dipicrilamina ([3])

([1]) Fu descritta per la prima volta da W. Michler e K. Meyer: B., *12*, 1792 (1879). Cfr. anche Mertens: B. *19*, 2126 (1886): Claessen: Chem. Centr. 1906, I, 626. E' un composto endotermico: il calore molecolare di formazione è, secondo Koehler, — 40.8 cai. Sulla fabbricazione cfr. R. Escales: op. cit. pp. 191 e segg.

([2]) Chem. News, 1910, 218. E' un composto abbastanza stabile, ma reagisce facilmente con gli alcali, con l'acqua all'ebollizione, e con l'acetato sodico in soluzione acquosa di acetone dando il trinitroamidofenolo

NH_2

O_2N — NO_2

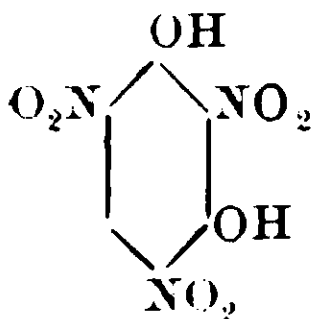
OH

NO_2

Per ebollizione con potassa acquosa dà la trinitroresorcina

OH

O_2N — NO_2

OH

NO_2

La tetranitroanilina si adopera come esplosivo in mescolanza col binitrobenzene, mono- e binitronaftalina. Vedi Flürscheim: Engl. P. 3224 (5 agosto 1910): D. R. P. 243079 (10 luglio 1910).

([3]) R. Gnehm: B. *7*, 1399 (1874). K. H. Mertens: B. *11*, 845 (1878). P. Juillard: Bull. Soc. chim., *33*, 1172 (1905). Mulder: R. P-B., *25*, 121 (1906). Sulla preparazione vedi: Chem. Fab. Griesheim: D. R. P. 86295 (189e). R. Escales: Op. cit., p. 185 e segg.

La tetranitrometilanilina e la tetranitroanilina trovano applicazione nelle capsule come detonatori. E' noto che mentre le prime capsule introdotte da Nobel non contenevano che fulminato di mercurio puro o fulminato mescolato con clorato di potassio — queste ultime, molto sensibili, furono causa di molteplici disgrazie — ora è avvenuta una vera trasformazione nel sistema dell'innesco, perchè insieme a piccole quantità di fulminato di mercurio o di azoturo di piombo come sostanza di accensione iniziale, si adoperano vari nitrocomposti aromatici, fra cui quelli sopra cennati, oltre al trinitrotoluene e al trinitrobenzene simmetrici.

Sull'applicazione dell'esanitrodifeniiamina si sa ancora molto poco. Per le sue proprietà spiccatamente acide e per la sua sensibilità, si avvicina all'acido picrico, ma per la sua potenza esplosiva sta fra quest'ultimo e il trinitrotoluene. I miscugli di esanitrodifenilamina col trinitrotoluene possono presentare qualche interesse pratico. Nella parte sperimentale di questa nota saranno riportati alcuni dati sul sistema binario α-trinitrotoluene-tetranitrometilanilina; oltre a ciò riporto parte dei sistemi *para*-mononitrotoluene-tetranitrometilanilina, trinitrotoluene-esanitrodifenilamina.

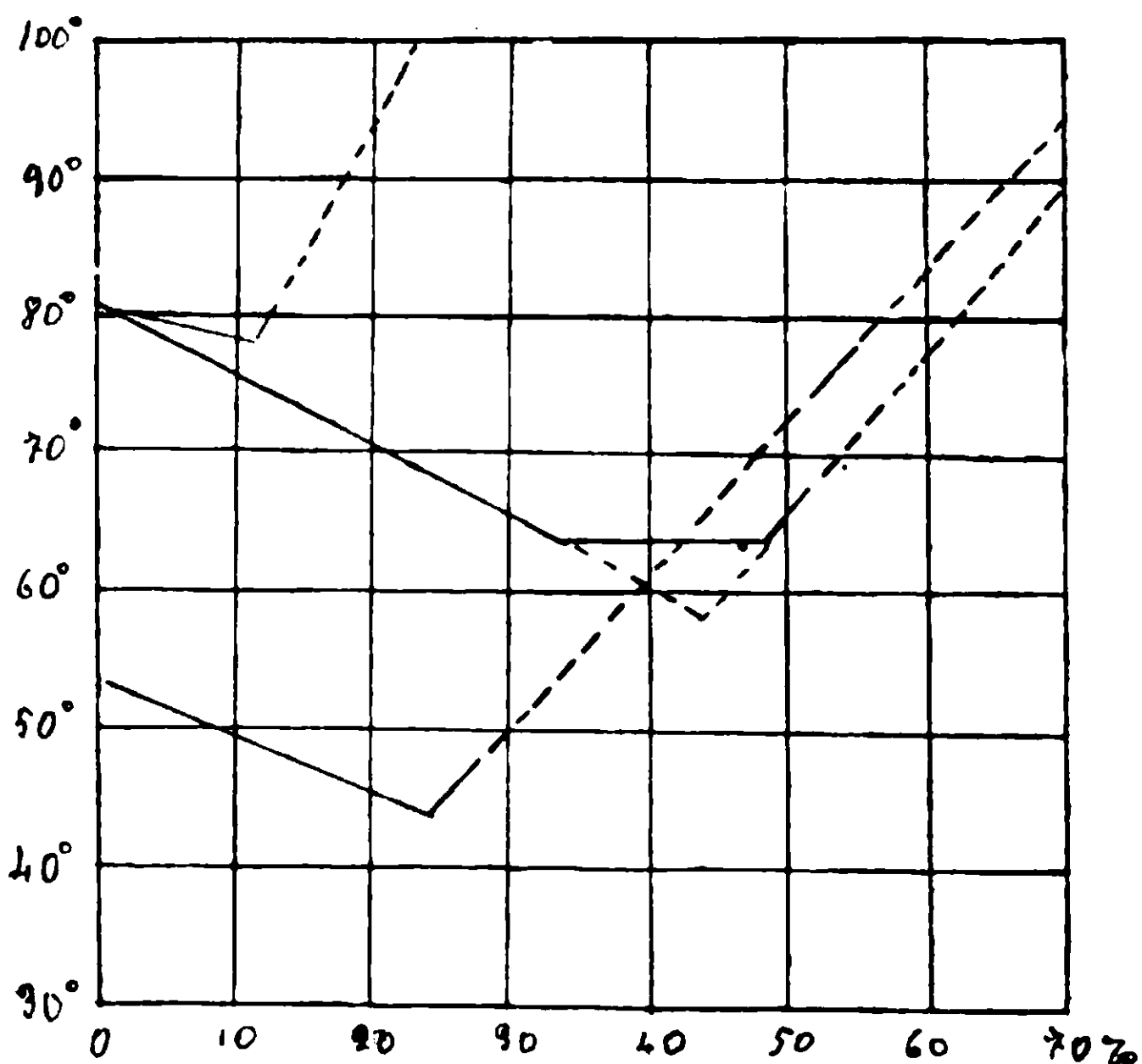



Fig. 1.

Sistema: α-trinitrotoluene-tetranitrometilanilina.

(Fig. 1. II).

°/₀ in peso di trinitrotoluene	°/₀ in peso di tetranitrometilanil.	Inizio della solidificazione	Temperatura eutettica
100	0	80°,60	—
94,34	5,66	77 ,75	—
84,51	15,49	73 ,70	—
73,61	26 39	68 ,25	64°,60
67,10	32,90	69 ,90	64 ,25
62,00	38,00	(61 .75)	65 ,75
58,84	41,16	(59 ,25)	65 ,50
51,09	45,91	—	66 ,00
51.31	48,69	(61 ,50)	65 ,50
48,40	54,60	67 ,50	65 ,00

I dati del sistema, qui riportati, indicano la formazione d'un composto di addizione di tre molecole di trinitrotoluene e due di tetranitrometilanilina : il composto si dissocia nel fondere.

Per tre molecole di trinitrotoluene e due di tetranitrometilanilina si calcola 54.26 °/₀ del primo e 45,74 della seconda. L'esistenza del composto labile, rivelata dal tratto parallelo all'asse delle ascisse, ha un limite di concentrazione di circa 15,60 °/₀.

Sistema: p.mononitrotoluene-tetranitrometilanilina.

(Fig. 1, i).

°/₀ in peso di p.nitrotoluene	°/₀ in peso di tetranitrometilanilina	Inizio della solidific.	Temperatura eutettica
100	0	53°,00	—
96.79	3,21	50 .20	—
90,07	9,93	48 .35	—
84,80	15,20	46 .65	43°,90
78,19	21,81	45 ,00	44 ,35
74,98	25,02	43 ,65	44 ,40
71,84	28,16	46 ,90	44 ,40

Questo sistema presenta un eutettico con due temperature di solidificazione molto vicine; caso questo riscontrato altre volte e ben noto nella letteratura chimica [1].

[1] Vedi Paternò e Ampola: G. *27*. I. 481 (1897).

Sistema : α-trinitrotoluene-esanitrodifenilamina.

(Fig. 1, III).

% in peso di trinitrotoluene	% in peso di esanitrodifenilamina	Inizio della solidificaz.	Temperatura eutettica
100	0	80°,60	—
92,53	7,47	79 ,10	78°,20
89,14	10,86	—	78 ,20
86,60	13,40	80 ,20	78 ,20

I miscugli di trinitrotoluene e di esanitrodifenilamina, anche in piccole concentrazioni, sono colorati fortemente in giallo canario. I deboli abbassamenti del punto di congelamento che il sistema rivela, sono da attribuire senza dubbio alla formazione di soluzioni solide.

Nella fig. 3 è riprodotta la micrografia dell'eutettico trinitrotoluene-esanitrodifenilamina, contenente cioè circa il 10 % di esanitrodifenilamina (d = 25).

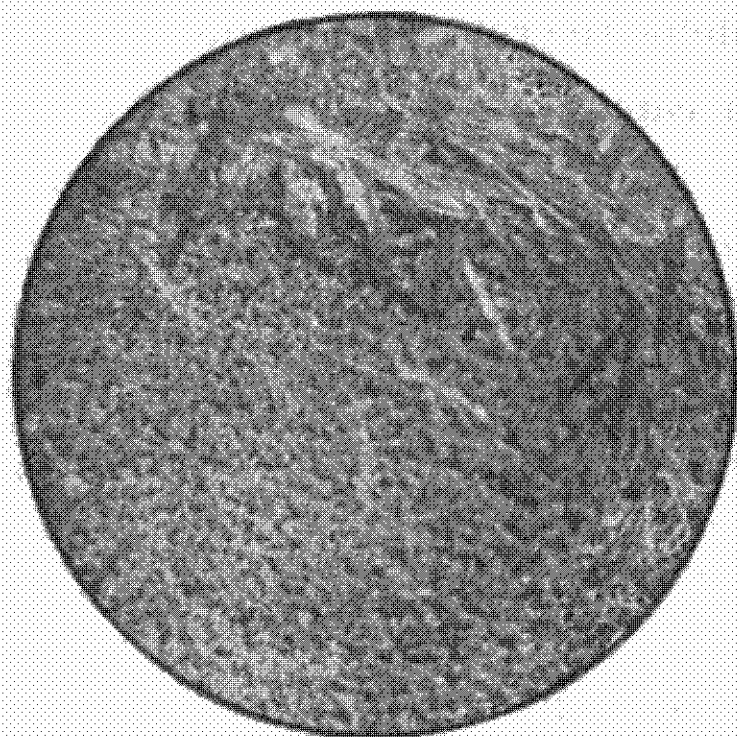



Fig. 2.

Nitrazione del toluene.

I vari prodotti di nitrazione mono- bi- e trisostituiti del toluene sono stati oggetto di molteplici ricerche sperimentali, tanto che il problema, dal punto di vista teorico, si può considerare per buona parte chiarito. Il processo di nitrazione del toluene è stato studiato sovente, dopo l'osservazione fatta da Pelletier e Walter [1], gli scopritori del toluene, che l'acido nitrico reagisce a caldo con questa sostanza. S. Claire-Deville [2] nitrando il toluene, fu il primo ad otte-

[1] A. *28*, 298 (1838).

[2] Ann. Chim, Phys., [3], *3*, 178 (1841); A. *44*, 306 (1842).

nere un liquido che bolliva a 225° con un peso specifico a 16° di 1,18. Wilbrand (1) nitrando il toluene con un miscuglio nitrico solforico, preparò il trinitrotoluene simmetrico. Jaworsky (2) osservò che per distillazione del nitrotoluene greggio si può separare un mononitrotoluene solido che fonde a 54°; Kekulé (3) credette pertanto che il vero mononitrotoluene fosse questo prodotto solido e non quello oleoso descritto da S. Claire-Deville nel 1841. La presenza del mononitrotoluene *meta* nel nitrotoluene commerciale fu rivelata dallo studio di Monnet, Reverdin e Nölting (4), i quali con l'ossidazione con permanganato potassico identificarono l'acido nitrobenzoico corrispondente.

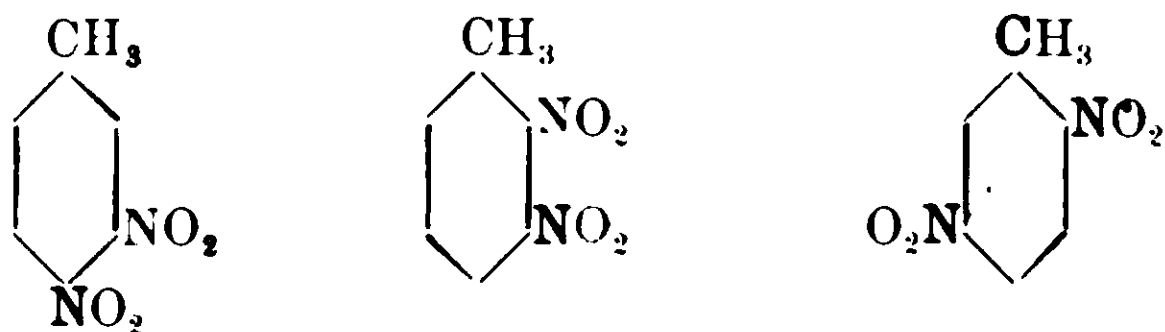
Dato l'interesse tecnico che hanno l'*orto* e il *para* nitrotoluene R. Pictet (5) nitrò il toluene a — 55° con un miscuglio nitrico solforico e notò che a detta temperatura si forma 5,5 volte più composto para che non a 0°; ma secondo Holleman (6) ciò non è esatto. Holdermann (7) fece delle ricerche sul rapporto $\frac{para}{orto}$ nitrando fra 0° e 10° in presenza di catalizzatori: la quantità di o-nitrotoluene variò fra 57,16 e 60,85 %. Friswell (8) ha ottenuto con ricerche simili 60-65 % di composto orto e 40-35 % di composto para. Van der Arend (9) dietro consiglio di Holleman fece delle ricerche sul rapporto tra i nitrotolueni che si formano nel processo di nitrazione, adoperando il metodo del punto di congelamento. I risultati ottenuti sono i seguenti:

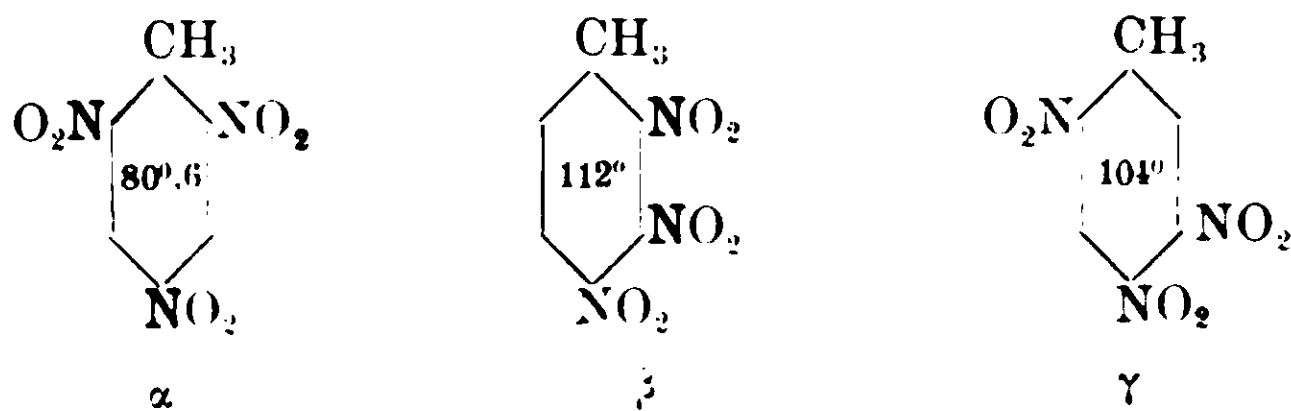
(1) A. *128*. 178 (1863).
(2) Ztschr. für Chemie, 1865. 222.
(3) Ztschr. für Chemie. 1867, 225.
(4) B. *12*, 443 (1879).
(5) C. r. *116*, 815 (1893).
(6) A. F. Holleman: Die direkte Einführung ecc., p. 93 e segg., 1910.
(7) B. *39*, 1256 (1906).
(8) Chem. Centr. *1908*, 1, 2092.
(9) Verslagen Kon. Acad. v. Wetensch. Seduta dei 26 sett. 1905, p. 208. Vedi Holleman. op. cit., p. 97.

Nitrazione	Solidificazione	Composti			Peso specifico
		$^0/_0$ *para*	$^0/_0$ *orto*	$^0/_0$ *meta*	
a — 30°	Inizio a + 4°,1	41,7	55,6	2,7	1,1026
	Fine a — 16 ,6				
» 0°	Inizio a + 2 ,8	40,9	56,0	3,1	1,1026
	Fine a — 16 ,8				
» + 30°	Inizio a + 1 ,4	39,9	56,9	3,2	1,1027
	Fine a — 16 ,9				
» + 60°	Inizio a — 0 ,8	38,5	57,5	4,0	1,1028
	Fine a — 17 ,4				

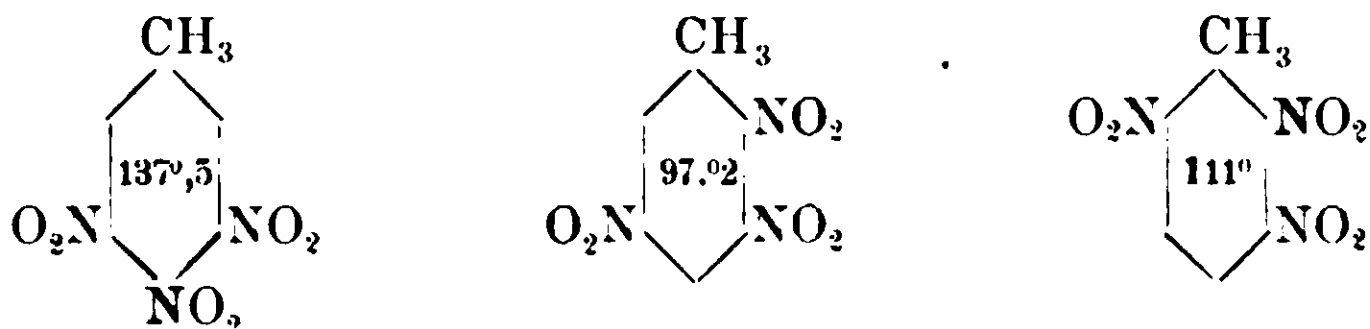
In una ulteriore nitrazione del toluene Beilstein e Kuhlberg [1] notarono la formazione del binitrotoluene 2-4, Claus e Becher [2] del binitro 2-6 insieme ad una parte liquida (olio di sgocciolamento) e Limpricht [3] quella del binitro 2-5. I tre binitro-tolueni accennati provengono dalla nitrazione dei due mononitrolueni *orto* e *para;* questi ultimi nitrati nuovamente producono, secondo Mills [4], due sostanze con punto di fusione molto vicino, ma diverse per un contenuto energetico. Nitrando il mononitrotoluene liquido Mills giunse a un prodotto fusibile a 78°.80, nitrando il mononitro solido ottenne un prodotto fusibile a 80°.54. Oggi noi sappiamo che queste doe sostanze altro non erano che il trinitrotoluene simmetrico; solamente dal mononitro-*orto* si ha un prodotto con un punto di fusione più basso a causa della formazione del binitrotoluene 2-5 e, per ulteriore nitrazione, del trinitrotoluene-γ.

[1] A. *155,* 1 (1870).
[2] B. *16,* 1596 (1883).
[3] B. *18,* 1460 (1885).
[4] Phil. Mag. *50,* 19, (1875).

Beilstein e Kuhlberg (1) nitrando il m. nitrotoluene con acido nitrico concentrato hanno ottenuto un γ-binitrotoluene che fonde a 60° e al quale si deve attribuire la costituzione 1-CH_3 : 3 : 4-NO_2. Häussermann e Grell (2) facendo agire acido nitrico e un miscuglio nitrico-solforico affermarono di aver ottenuto oltre al γ-binitrotoluene di Beilstein e Kuhlberg, il binitrotoluene 1 : 3 : 5 che identificarono indirettamente con l'ossidazione. Da uno studio recente di Silks (3) risulta però che nella nitrazione del meta-nitrotoluene si formano i tre binitrotolueni seguenti:

e non il binitrotoluene simmetrico. Ciò concorda perfettamente con le ricerche di Hepp (4), di Will (5) e di Giua (6) che per nitrazione del nitrotoluene meta ottennero solamente i due trinitrotolueni β e γ, la cui formazione è possibile dai tre binitrotolueni ora accennati, ma impossibile dal binitrotoluene 1 : 3 : 5. Inoltre Blanksma (7) e Will (8) hanno notato che quest'ultimo composto non si nitra ulteriormente.

Si può quindi concludere che per nitrazione diretta del toluene è possibile ottenere solamente i tre trinitotolueni

(1) A. *155*, 25 (1870).
(2) B. *27*, 2209 (1894).
(3) R. *27*, 208 (1907).
(4) A. *215*, 366 (1882).
(5) B. *47*, 707 (1914).
(6) R. Acc. Lincei, *23*, 2° sem., 486 (1914); G. *45*, I, 345 (1915).
(7) R. P. — B. *25*, 165 (1905).
(8) B. *47*, 714 (1914).

mentre solo indirettamente, partendosi dalle dinitrotoluidine, Koerner e Contardi ([1]) ottennero gli altri tre trinitrotolueni previsti dalla teoria di Kekulé:

CH_3 / 137°,5 / O_2N, NO_2, NO_2 — CH_3 / 97.°2 / NO_2, O_2N, NO_2 — CH_3 / 111° / O_2N, NO_2, NO_2

Dal punto di vista tecnico è interessante la nitrazione del toluene direttamente a binitro, la quale porta principalmente alla formazione del composto 1:2:4 e di un olio giallo ([2]) detto «olio di sgocciolamento», che costituisce una parte non trascurabile del prodotto di nitrazione ed è formato da un miscuglio dei due mononitrotolueni *meta* e *para*, di vari binitro e di almeno due trinitrotolueni, l'α e il γ.

Nel passaggio da toluene a binitro, il miscuglio acido deve contenere sempre una certa quantità di acqua, quantità naturalmente variabile a seconda del tempo impiegato e del modo di nitrazione. Dai dati sperimentali che seguono risulta chiara l'influenza dell'acido nitrico e dell'acqua nella nitrazione del toluene.

(1) Rend. Acc. Lincei, *23*, 2° sem. 466 (1914); *24*, 1°, 891. Per l'ultimo trinitrotoluene i risultati del Prof. Körner saranno pubblicati fra breve.

(2) Nella tecnica quest'olio è colorato in rosso, quando si usi neutralizzare il prodotto con carbonato sodico. Ricerche sistematiche sui componenti di detto olio sono state fatte da Claus e Becher [B. *16*, 1596 (1883)], Nölting e Witt [B. *18*, 1336 (1885)], Häussermann e Grell [B. *27*, 2209 (1894)], Lepsius (Chem. Ztg. 1896, 839) e Molinari e Giua [Rend. R. Ist. Lombardo di Scienze e lettere, *46*, 522 (1913)]. Per un'interpretazione fisico-chimica della formazione di questo prodotto cfr. M. Giua: B. *47*, 1718 (1914) e G. *45*, I, 339 (1915).

Composizione del miscuglio nitrico-solf.		Esperienza A	Esperienza B
	%		
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	15 78 7	*Rapporto 1 : 10.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 46 di prodotto che solidifica a 62°,5 e gr. 30 di olio misto a parte cristallizzata.	*Rapporto 1 : 15.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 56,5 di pr. che solid. a 50° e gr. 18 di olio misto a parte solida.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	20 75 5	*Rapporto 1 : 10.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 45 di pr. che solid. a 65° e gr. 30 di olio misto a parte cri stallizzata.	*Rapporto 1 : 15.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 70 di pr. che solid. a 54° e gr. 7 di olio misto a pr. cristali.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	20 65 15	*Rapporto 1 : 10.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 72 di pr. che solid. a 56°,5 e gr. 5 di olio misto e pr. cristall.	*Rapporto 1 : 15.* - Gr. 40 di toluene dànno gr. 64 di pr. che solid. a 61° e gr. 10 di olio.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	25 75 5	*Rapporto 1 : 7.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 75 di pr. che solid. a 57° e gr. 22 di olio pastoso.	*Rapporto 1 : 9.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 74,5 di pr. che solid. a 49°,5 e gr. 20 di olio.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	25 60 15	*Rapporto 1 : 9.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 74 di pr. che solid. a 63° e gr. 20 di olio.	*Rapporto 1 : 11.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 69 di pr. che solid. a 63° e gr. 20 di olio.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	30 65 5	*Rapporto 1 : 7.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 68 di pr. che solid. a 62° e gr. 15 di olio pastoso.	*Rapporto 1 : 9.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 63 di pr. che solid. a 59°,5 e gr. 22 di olio pastoso alla temp. ordinaria.
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	30 55 15	*Rapporto 1 : 9.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 89 di pr. che solid. a 60° e gr. 7 di olio.	
HNO_3 H_2SO_4 H_2O	20 60 20	*Rapporto 1 : 10.* - Gr. 50 di toluene dànno gr. 77 di pr. che solid. a 62° e gr. 15 di olio.	*Rapporto 1 : 10.* - Gr. 500 di toluene dànno gr. 745 di pr. che solid. a 65°,66° e gr. 200 di olio misto a parte solida.

I risultati più sopra riferiti sono stati ottenuti nitrando il toluene col solito metodo, vale a dire versando a poco a poco il toluene nel miscuglio acido e agitando continuamente. Un termometro immerso nel liquido indicava gradualmente l'andamento della temperatura. Il diagramma tempo-temperatura è riprodotto nella fig. 3; esso ha una

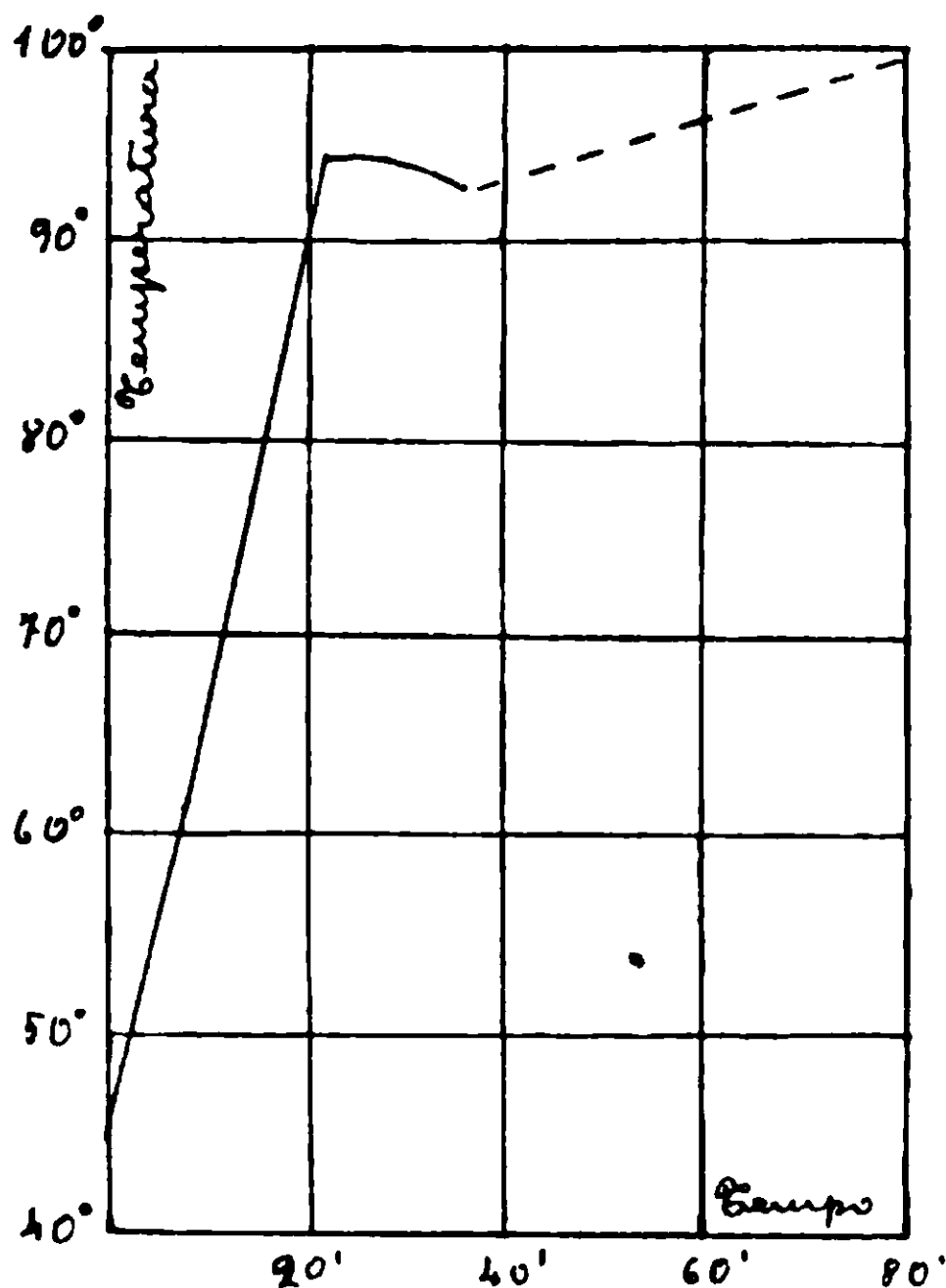



Fig. 3.

grande importanza pratica, perchè serve a indicare se la nitrazione procede normalmente o no. Si sa che un elevamento troppo rapido della temperatura è pericoloso e causa di gravi inconvenienti.

Il prodotto solido, una volta separato dall'olio per sgocciolamento in termostato a 35-40^0 veniva lavato, riscaldato a b. m. e quindi pesato. Nei calcoli si è tenuto conto anche della quantità di sostanza disciolta nel miscuglio acido dopo la nitrazione; in questo miscuglio resta sempre disciolta una certa quantità di binitrotoluene solido con un punto di fusione piuttosto elevato, che si separa quasi completamente diluendo il miscuglio con acqua. La determinazione del punto di solidificazione del binitrotoluene è stata fatta sul prodotto grezzo non ancora cristallizzato.

Il prodotto così ottenuto può essere nitrato a trinitrotoluene: in tal caso occorre adoperare un miscuglio nitrico-solforico perfetta-

mente anidro, con un contenuto in acido nitrico che può variare dal 18 al 30 %. Sul modo di nitrazione di questo binitrotoluene solido, come dell'olio di sgocciolamento si ha una letteratura chimica estesissima (¹).

I risultati da me ottenuti nella nitrazione del toluene direttamente a binitro, portano così un contributo al problema pratico della nitrazione di questo idrocarburo, tanto interessante per il suo comportamento chimico. Le ricerche già citate di Van der Arend, hanno condotto alla conoscenza completa della composizione del mononitrotoluene commerciale, quelle esposte nella presente nota chiariscono la reattività del toluene con l'acido nitrico a temperature elevate, in presenza di acqua e di acido solforico.

Gran parte di queste mie ricerche sono state fatte tempo addietro nel Labor. chimico della Società d'Incoraggiamento in Milano. Ringrazio vivamente il prof. Menozzi e l'amico dott. A. Moreschi della R. Scuola Superiore di Agricoltura per la cortesia usatami nel facilitarmi alcune ricerche.

Milano — Maggio 1915.

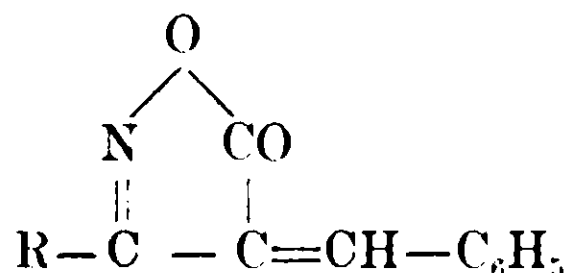
Ossidazioni spontanee in presenza di aldeidi.

Nota di MARIO BETTI e SERGIO BERLINGOZZI.

(Giunta il 1 giugno 1915).

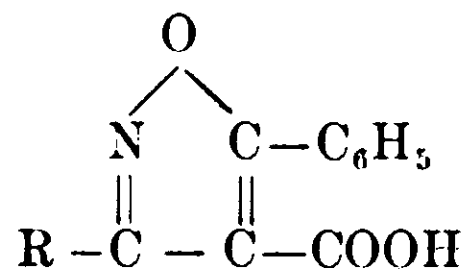
Composti isossazolcarbonici contenenti residui anisici o cinnamici.

Nelle precedenti ricerche (²) sull'ossidazione spontanea che il derivato benzilidenico del fenil- o del metil- isossazolone:

```
          O
         / \
        N   CO
        ||   |
   R—C  — C=CH—C6H5
```

(¹) Sulla fabbricazione industriale del trinitrotoluene, cfr. R. Escales: Op. cit. pp. 145 e segg. Alcuni dati si trovano in una mia nota pubblicata nel Monitore Tecnico *21*, 146 (1915); cfr. inoltre: Rudeloff, Zeitschr. f. d. ges. Schiess. u. Sprengstoffwesen, 1907, p. 4; Vender, ibid. 1910 p. 156, Vasquez ibid. 1911 p. 301; Laugenscheidt, ibid. 1912 p. 426; Will, B. *47*, 705 (1914).

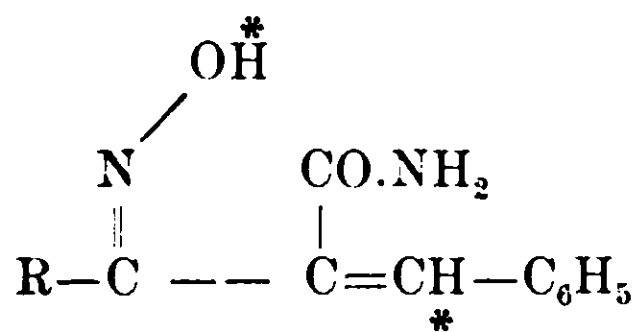
(²) Gazz. chim. ital. *45*, I, pag. 362. Ibid. pag. 462 (1915).

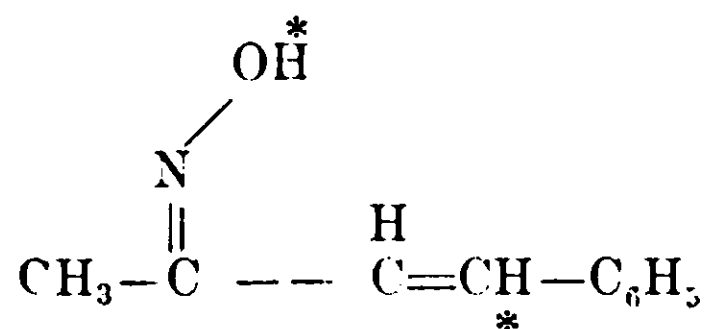
subisce in presenza di benzaldeide, ed in seguito alla quale si ottengono derivati dell'acido isossazolcarbonico:

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & O & & \\
 & / & & \backslash & \\
 & N & & C-C_6H_5 & \\
 & \| & & \| & \\
R- & C & - & C-COOH &
\end{array}
$$

fu sempre impiegata esclusivamente la benzaldeide sia per introdurre un residuo alchilidenico nel composto isossazolonico, sia per la catalisi dell'ossidazione.

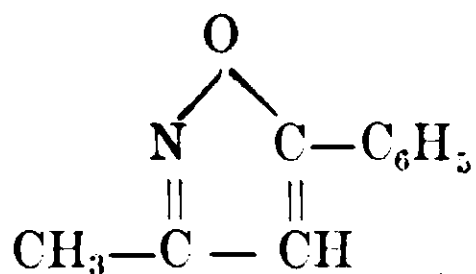
Allo scopo di riconoscere se anche altre aldeidi si prestassero a queste trasformazioni e se quindi la reazione avesse un carattere più generale, furono fatte le prove descritte più avanti nelle quali oltre alla benzaldeide parteciparono alla reazione anche l'aldeide anisica e quella cinnamica. Tanto nell'un caso che nell'altro si ebbero anche qui come prodotti di ossidazione derivati isossazolcarbonici, ed inoltre queste reazioni fornirono occasione di fare alcune interessanti osservazioni.

Si volle poi provare se in condizioni analoghe a quelle sopra accennate subissero l'ossidazione anche altri composti, sotto un certo punto di vista confrontabili cogli alchiliden-ossazoioni. Come fu altra volta accennato [1], la reazione di ossidazione spontanea viene interpetrata ammettendo che sotto l'azione dell'ammoniaca alcoolica ed in seguito ad apertura dell'anidride ossazolonica si formi intermediariamente un composto del tipo:

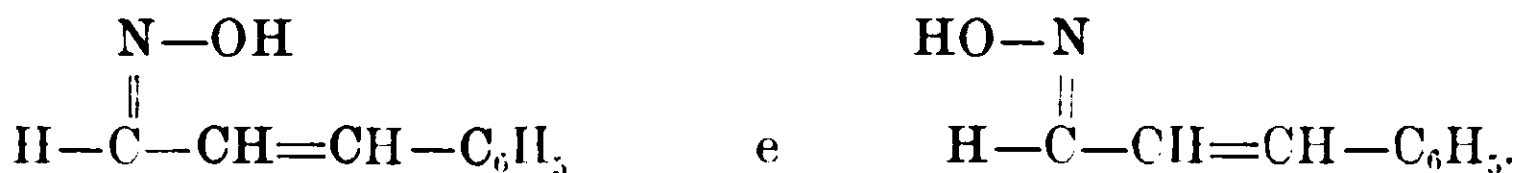
$$
\begin{array}{cccl}
 & & O\overset{*}{H} & \\
 & / & & \\
 & N & & CO.NH_2 \\
 & \| & & | \\
R- & C & --- & C{=}\underset{*}{C}H-C_6H_5
\end{array}
$$

i cui atomi di idrogeno segnati con asterisco andrebbero poi soggetti all'azione dell'ossigeno atmosferico, favorita dalla presenza dell'aldeide. Era perciò interessante di vedere se un composto, come per es. l'ossima del benzalacetone:

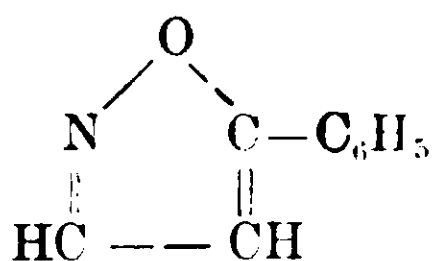
$$
\begin{array}{cccl}
 & & O\overset{*}{H} & \\
 & / & & \\
 & N & & \\
 & \| & & H \\
CH_3- & C & --- & C{=}\underset{*}{C}H-C_6H_5
\end{array}
$$

[1] V. Note citate.

che differisce dal tipo ora scritto soltanto per avere un atomo di idrogeno al posto del gruppo $—CO.NH_2$ (che del resto non partecipa alla reazione), si potesse trasformare per ossidazione nel γmetil, αfenil- isossazolo della struttura seguente:

```
       O
      / \
     N   C—C6H5
     ||  ||
 CH3—C — CH
```

il quale è già noto e fu ottenuto anche da uno di noi [1] con altra reazione. Però, come sarà esposto più avanti, dai tentativi fatti in questa direzione non si ricavò che benzalacetonossima immutata.

Questo resultato fece nascere la supposizione che per l'ossima del benzalacetone potesse essere di impedimento all' ossidazione la posizione che ha nello spazio il gruppo =NOH dipendentemente dal suo doppio legame. Per sottoporre ad esperimento questa ipotesi si presentava come specialmente indicata l'ossima dell'aldeide cinnamica, della quale si possono preparare e conservare per qualche tempo allo stato puro ambedue i composti che corrispondono alle configurazioni stereo-isomeriche seguenti:

```
  N—OH                         HO—N
  ||                              ||
H—C—CH=CH—C6H5       e       H—C—CH=CH—C6H5.
```

Ora per ossidazione di questa ossima si sarebbe dovuto formare l'αfenil, isossozolo della seguente struttura:

```
      O
     / \
    N   C—C6H5
    ||  ||
   HC —— CH
```

ma anche in questo caso i diversi tentativi fatti condussero sempre ed esclusivamente a riottenere le ossime inalterate.

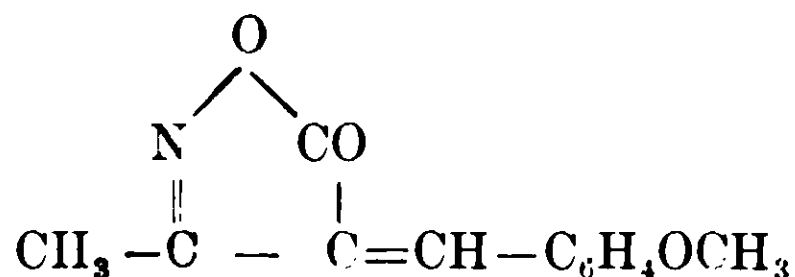
Quale sia pertanto la causa per la quale composti di tipo e di struttura tanto rassomiglianti fra loro come quelli sopra ricordati, presentano nondimeno un così diverso comportamento rispetto alla reazione che forma argomento di questa Nota, rimane ancora da chiarire con ulteriori ricerche [2].

[1] Gazz. chim. ital. 45, I, pag. 467 (1915).

[2] Se per la reazione di ossidazione ha qualche influenza, dal punto di vista stereochimico, l'altro doppio legame contenuto nella molecola delle ossime sopra citate, ciò potrà forse riconoscersi sottoponendo ad esperimento l'ossima del benzilacetone e quella dell'aldeide idrocinnamica.

Prove coll'aldeide anisica. — Ossidazione dell'anisal- metil- isossazolone in presenza di benzaldeide. —

Il prodotto di partenza per queste ricerche, *l'anisal- metil isossazolone :*

```
          O
         / \
        N   CO
        ‖   |
CH3 - C  —  C=CH-C6H4OCH3
```

fu preparato facendo reagire in soluzione acquoso-alcoolica l'etere acetacetico colla quantità corrispondente di idrossilamina libera, aggiungendo quindi al liquido l'aldeide anisica e facendo infine bollire per qualche minuto. Si forma quasi subito un abbondante precipitato cristallino di color giallo solfo che raccolto e purificato sciogliendolo in molto alcool etilico bollente mescolato con un po' di alcool amilico, si ottiene in lunghi cristalli prismatici, gialli, lucentissimi, molto rifrangenti, fusibili a 174°.

Analisi. Sostanza gr. 0.2050 ; CO_2 gr. 0,5009 ; H_2O gr. 0,0921.

Trovato %	C 66.64	H 4,99
Calcolato per $C_{12}H_{11}O_3N$	C 66,36	H 5,07.

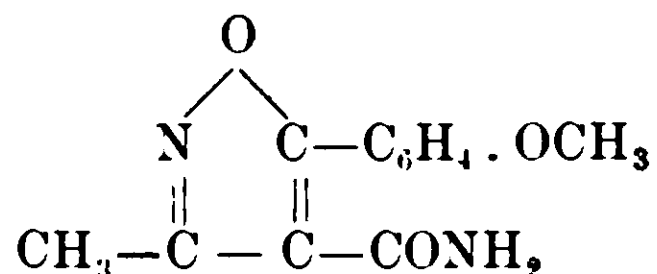
Per la reazione di *ossidazione* il composto ora descritto si scioglie a freddo nell'alcool ammoniacale alla soluzione si aggiunge un po' di *benzaldeide* e si scalda poi a bagno maria con refrigerante a ricadere per circa un'ora. Col raffreddamento cristallizza una certa quantità di composto inalterato che si porta di nuovo in soluzione aggiungendo un poco di alcool ammoniacale. Il liquido si lascia sè per alcuni giorni, in boccia non completamente chiusa, e di tanto in tanto con lieve riscaldamento e con aggiunta di alcool ammoniacale si procura di ridisciogliere il composto giallo primitivo che cristallizza in piccola quantità. Finalmente questo non si separa più ma incomincia invece a formarsi un deposito di grumi cristallini biancastri che va gradatamente aumentando. Questo prodotto greggio è poco solubile nell'acqua anche per lunga ebollizione, la soluzione acquosa è neutra. Purificato dall'alcool acquoso bollente si ottiene in aghetti bianchissimi lucenti fusibili a 195°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2235 ; CO_2 gr. 0,5067 ; H_2O 0,1085.

Trovato °/₀ C 61.83 H 5,39

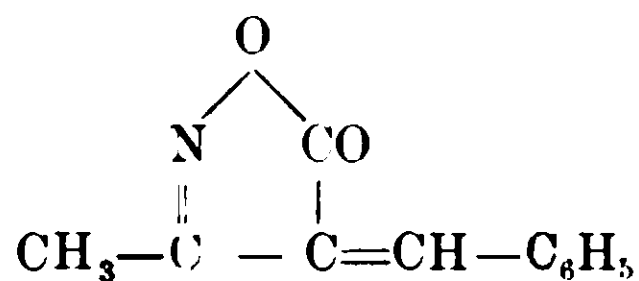
Calcol. per $C_{12}H_{12}O_3N_2$ C 62,07 H 5,17.

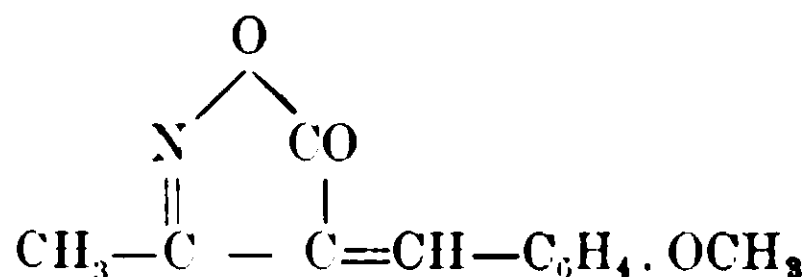
Alla formula $C_{12}H_{12}O_3N_2$ corrisponde anche l'*amide dell'acido metossifenil- metil- isossazolcarbonico* della struttura seguente:

```
        O
       / \
      N   C—C6H4 . OCH3
      ||  ||
 CH3—C — C—CONH2
```

analoga a quella delle amidi altra volta ottenute e descritte nelle precedenti pubblicazioni. Le proprietà del composto si accordano pure con questa struttura. Fatto bollire con soluzione di idrato sodico svolge ammoniaca e si scioglie, ma per raffreddamento cristallizza il sale sodico che, diluendo con acqua, passa di nuovo in soluzione. Acidificando il liquido con acido cloridrico diluito si ha un precipitato bianco. fioccoso, cristallino fusibile a 178° dovuto all' acido carbossilico libero. Quest'acido riscaldato con precauzione sublima in fini e lunghi aghi lamellari lucentissimi.

Ossidazione del benzal - metil- isossazolone in presenza di anisaldeide.

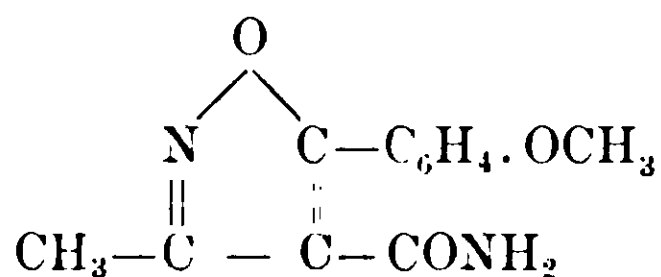
Gr. 9.35 di *benzal- metil- isossazolone*:

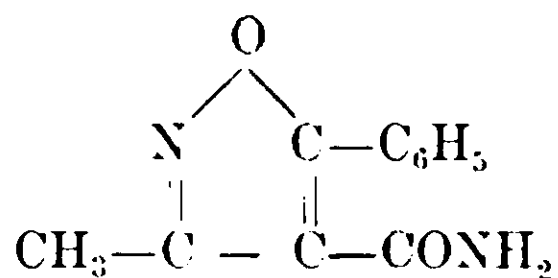
```
        O
       / \
      N   CO
      ||  |
 CH3—C — C=CH—C6H5
```

sciolti nell'alcool ammoniacale furono trattati con *aldeide anisica* in condizioni analoghe a quelle descritte nell'operazione precedente. Cristallizzò dapprima (insieme ad un po' di anisidramide: p. fus. 120°) un prodotto in aghi setacei gialli che purificati da molto alcool bollente fondevano a 174° ed all'analisi corrisposero all'*anisal- metil- isossazolone* sopra ricordato:

```
        O
       / \
      N   CO
      ||  |
 CH3—C — C=CH—C6H4 . OCH3
```

formatosi in seguito a sostituzione del residuo benzalico con quello dell'aldeide anisica :

Sostanza gr. 0,1920:	CO_2 gr. 0,4693; H_2O gr. 0,0908.	
Trovato %	C **66,66**	H 5,25
Calcolato per $C_{12}H_{11}O_3N$	C 66,36	H 5,07.

Questo composto fu aggiunto di nuovo al miscuglio della reazione e portato in soluzione con un po' di alcool ammoniacale; procedendo poi come nell'operazione precedente anche qui dopo alcuni giorni di riposo si cominciò a depositare un precipitato granuloso cristallino biancastro che non si ridiscioglieva più nell'alcool ammoniacale. Questo prodotto greggio cristallizzato frazionatamente dall'alcool risultò costituito in gran parte da *amide metossifenil- metil- isossazolcarbonica* :

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ N & & C-C_6H_4.OCH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3-C & - & C-CONH_2 \end{array}$$

identica a quella ottenuta nella operazione precedente, e formatasi qui, come era da aspettarsi, dall'anisal- metil- isossazolone col concorso della benzaldeide spostata dall'aldeide anisica. Dalle acque madri alcooliche si ricavò, in quantità relativamente piccola, un prodotto che ripetutamente cristallizzato dall'alcool acquoso fondeva a 256° e corrispondeva per tutte le sue proprietà all'*amide dell'acido fenil- metil- isossazol carbonico:*

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ N & & C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ CH_3-C & - & C-CONH_2 \end{array}$$

già altra volta descritta (1), formatasi qui per ossidazione del benzal- metil- isossazolone rimasto non trasformato in derivato anisalico.

Pare dunque che nelle condizioni di questo esperimento si formi come uno stato di equilibrio nel quale il metil- isossazolone sta unito in parte col residuo dell'aldeide benzoica in parte con quello dell'anisaldeide, così che nell'ossidazione possono prendere origine ambedue le amidi ora ricordate.

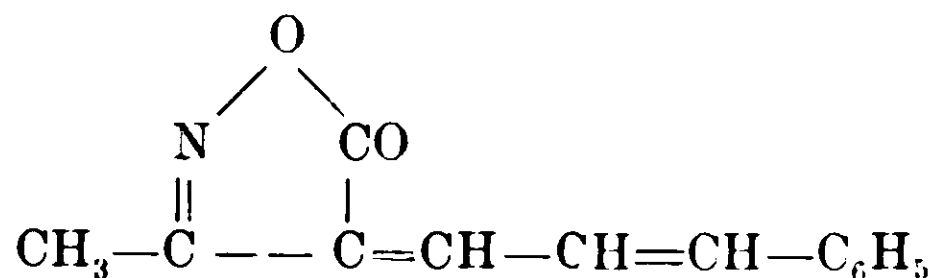
Quanto all'*ossidazione dell'anisal- metil- isossazolone in presenza di anisaldeide* sembra che avvenga con estrema lentezza perchè il miscuglio della reazione trattato nel solito modo e lasciato a sè an-

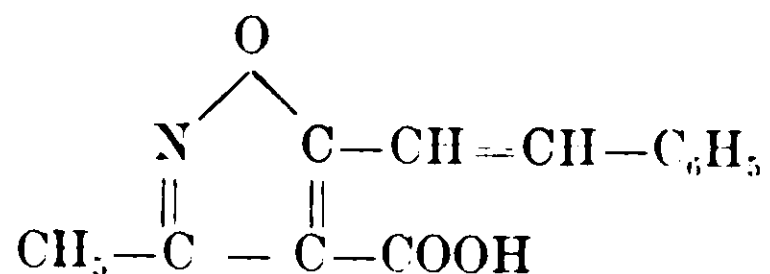
(1) Gazz. chim. ital. *45*, I, pag. 465 (1915).

che per molto tempo contiene quasi tutto l'ossazolone ancora immutato.

Prove coll'aldeide cinnamica. — Ossidazione del cinnamal- metil- isossazolone in presenza di benzaldeide. — Questo sperimento presentava uno speciale interesse perchè nei casi studiati finora l' ossidazione favorita dalla presenza dell' aldeide si era esplicata sempre sopra l'idrogeno di un gruppo =CH— unito direttamente al nucleo aromatico, ora, con un derivato cinnamico, era possibile di riconoscere se anche non verificandosi questa condizione l'ossidazione avvenisse egualmente, come di fatti fu constatato.

Il cinnamal- metil- isossazolone:

```
          O
        /   \
      N      CO
      ||     |
CH3—C  ——  C=CH—CH=CH—C6H5
```

preparato nel modo descritto nella letteratura per condensazione dell'aldeide cinnamica coll'ossima dell'etere acetacetico, si tratta nel solito modo con alcool ammoniacale e con benzaldeide. Dopo qualche settimana dal liquido coloratosi fortemente in bruno si ricava, con piccolo rendimento, un prodotto cristallizzato in fogliette bianche, madreperlacee fusibili a 185-186° che indubbiamente corrisponde all'amide isossazolcarbonica di struttura analoga alle altre già state descritte. Infatti per ebullizione con alcali caustico svolge ammoniaca e passa in soluzione. Facendo bollire il liquido fino a completa eliminazione dell'ammoniaca ed acidificando poi con acido cloridrico diluito precipita una polvere bianca, cristallina, fusibile a 118-120° che all'analisi dà valori corrispondenti a quelli che si calcolano per l'*acido feniletilen- metil- isossazolcarbonico*:

```
          O
        /   \
      N      C—CH=CH—C6H5
      ||     ||
CH3—C  —  C—COOH
```

Sostanza gr. 0,1293; CO_2 gr. 0,3201; H_2O gr. 0,0567.

Trovato %	C 67,52	H 4,86
Calcolato per $C_{13}H_{11}O_3N$	C 68,12	H 4,80

Nelle acque madri alcooliche, dense e molto colorate in bruno,

non fu possibile di constatare se fossero presenti anche altri composti.

I tentativi per ossidare in presenza di benzaldeide l'*ossima del benzalacetone* riuscirono infruttuosi. Operando come nei casi precedenti ed anche lasciando a sè per molto tempo il liquido non si potè constatare la formazione di composti ossazolici neppure in minima traccia. Anche il tentativo di ossidare questa ossima con acqua ossigenata o con altri perossidi non condusse al resultato voluto.

Le due *ossime* isomeriche *dell'aldeide cinnamica*, corrispondenti respettivamente alle configurazioni *sin-* ed *anti-*, furono preparate col metodo di Bamberger e Goldschmidt [1] ed ottenute allo stato puro l'una col punto di fusione 64-65° (anti-), l'altra fusibile a 138° (sin-). Per riconoscere se in seguito ad ossidazione in liquido ammoniacale ed in presenza di benzaldeide si fossero trasformate anche in minima parte nell'α-fenil- isossazolo, si mise a profitto la proprietà che questo ha di precipitare colle soluzioni alcooliche di cloruro mercurico, ciò che le ossime non fanno, e quella di essere solubile nell'etere, mentre l'idrobenzamide non si scioglie. Ma in nessuno dei modi seguiti fu potuta constatare la presenza di tale composto anche in piccola quantità.

Nondimeno, tanto con queste ossime quanto coll'ossima del benzalacetone saranno fatti ulteriori tentativi.

Siena. Laboratorio di chimica farmacentica e tossicologica della Regia Università.

Sopra alcuni derivati dell'acido lapacico.

Nota di LYDIA MONTI.

(Giunta il 14 giugno 1915).

L'acido lapacico è una sostanza gialla, contenuta nel legno di lapacho o taigu (una bigoniacea che cresce nel sud-America) ed in altre varietà di legni.

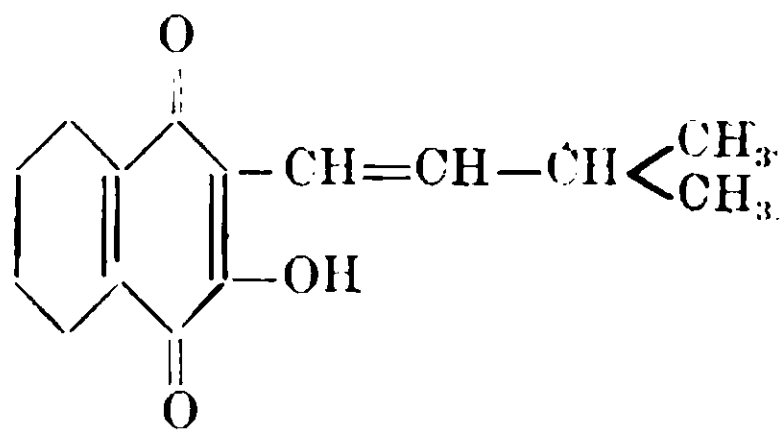
Il prof. Paternò [2], nel 1882, determinò la sua composizione, che trovò corrispondente alla formula $C_{15}H_{14}O_3$, ed in seguito ad un accurato studio gli attribuì la formula di costituzione seguente:

[1] Berichte. 27, pag. 3428 (1894).
[2] Paternò, Gazz. ch. ital., 12, 337 (1882).

O

$-CH=CH-CH<^{CH_3}_{CH_3}$

$-OH$

O

I

Su questo acido, e sopra alcuni dei suoi derivati, ho fatto alcune esperienze di riduzione, che descrivo in questa Nota.

L'*acido lapacico*, d'accordo con la formula sopra scritta, in soluzione alcoolica, in presenza di nero di Pd, addiziona due atomi di idrogeno, trasformandosi nel corrispondente idrochinoue scolorato, il quale, in contatto dell'ossigeno dell'aria, subito si riossida per dare il chinone corrispondente (acido lapacico). In queste condizioni, il doppio legame della catena amilenica non viene idrogenato, probabilmente per l'influenza negativa che esercita l'ossidrile fenico.

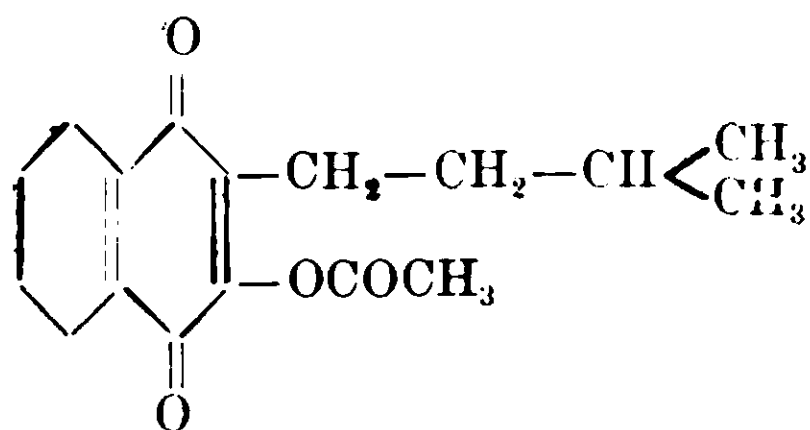
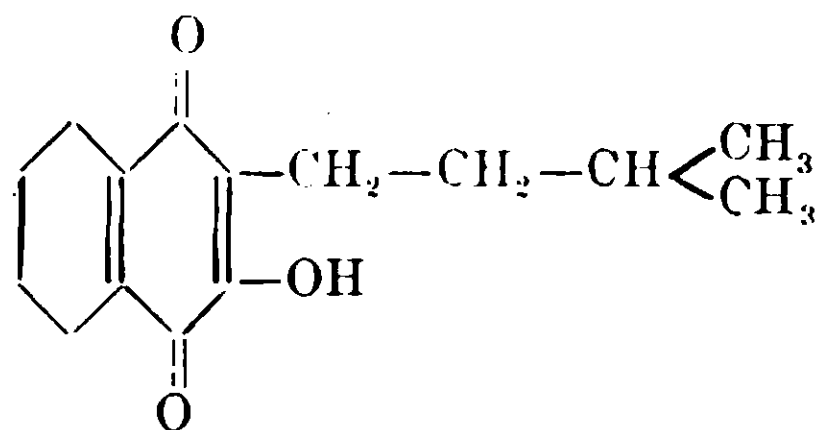
Quando questo ossidrile è eterificato, come nel *monoacetil-derivato*, allora viene assorbita una quantità di idrogeno corrispondente a quattro atomi per $C_{17}H_{16}O_4$. Due atomi di idrogeno trasformano la catena amilenica in catena amilica; due, invece, riducono il chinone in idrochinone e vengono perduti di nuovo, quando il prodotto di riduzione viene a contatto dell'aria. Infatti, il prodotto che si può isolare dopo l'idrogenazione, è una sostanza cristallina di colore giallo canario fusibile a 74-75°, la quale, disseccata nel vuoto, ha dato all'analisi risultati concordanti con la formula di un biidroderivato.

Sostanza g. 0,3033	CO_2 g.	0,7945	H_2O g.	0,1692
Donde °/₀ trovato	C	71,44	H	6,20
$C_{17}H_{18}O_4$ calcolato	C	71,33	H	6,29

Questo prodotto di riduzione è un chinone: in presenza di nero di Pd, assorbe a sua volta due atomi di idrogeno, che perde poi subito all'aria.

A questa sostanza si dovrà dunque attribuire la formula di costituzione (II).

$-CH_2-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$; $-OCOCH_3$ (II)

$-CH_2-CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$; $-OH$ (III)

II III

Il prodotto che si ottiene saponificandola con soluzione acquosa di idrato potassico, è un *acido biidrolapacico* della formula (III). Purificato per cristallizzazione dall'alcool diluito, si presenta in magnifici aghetti gialli fusibili a 87-89°. All'analisi dà i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2145	CO_2 g.	0,5802	H_2O g.	0,1265	
Donde °/₀ trovato	C	73,77	H	6,60	
$C_{15}H_{16}O_3$ calcolato	C	73,77	H	6,55	

Altri prodotti di riduzione ho ottenuti sottoponendo alla riduzione acetilante l'acido lapacico e il suo derivato monoacetilico.

Riscaldando a ricadere, con una piccola fiamma, l'acido lapacico (g. 1) sciolto in anidride acetica (cc. 20) con polvere di zinco (g. 10), la soluzione, colorata intensamente in giallo, in pochi minuti si decolora completamente. Si filtra e si decompone con acqua il filtrato; si deposita così una sostanza oleosa giallastra, che in breve solidifica. Questo prodotto, purificato per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi fusibili a 138-140°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2407	CO_2 g.	0,6022	H_2O g.	0,1272.
Donde °/₀ trovato	C	68,23	H	5,90
$C_{21}H_{22}O_6$ calcolato	C	68,04	H	5,96

Questo prodotto, che ho potuto ottenere così facilmente con la riduzione acetilante è identico, in tutte le sue proprietà, al *triacetilderivato dall'acido idrolapacico*, che il prof. Paternò e Minunni [1] avevano preparato con tanta difficoltà, trattando con anidride acetica il prodotto ottenuto per riduzione dell'acido lapacico con zinco e potassa, operando fuori del contatto dell'aria.

La medesima sostanza ho potuto ottenere ancora per riduzione

[1] Paternò e Minunni, Gazz. ch. ital., 19, 601 (1889).

acetilante dal monoacetil-derivato, operando nello stesso modo sopra descritto.

E' interessante di far notare, che, con la riduzione acetilante. il doppio legame della catena amilenica rimane inalterato.

Infatti l'acido triacetil-biidrolapacico, a cui spetta la formula (IV), in soluzione alcoolica, in presenza di nero di Pd, assorbe una quantità di idrogeno corrispondente a due atomi per $C_{21}H_{22}O_6$.

Il prodotto di riduzione ottenuto si purifica, facendolo cristallizzare dall'alcool. Aghetti bianchi fusibili a 110-112°. Seccato a 100°, è stato analizzato.

Sostanza g. 0,2170 CO_2 g. 0,5376 H_2O g. 0,1250.

Donde °|₀ trovato C 67,57 H 6.44

$C_{21}H_{24}O_6$ calcolato C 67,8 H 6,4

Questa sostanza, per il modo con cui è stata preparata. deve avere dunque la formula (V), cioè deve essere un *triacetil-derivato dell'acido tetraidro-lapacico* della formula (VI).

$OCOCH_3$ / $—CH=CH—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ / $—OCOCH_3$ / $OCOCH_3$

IV

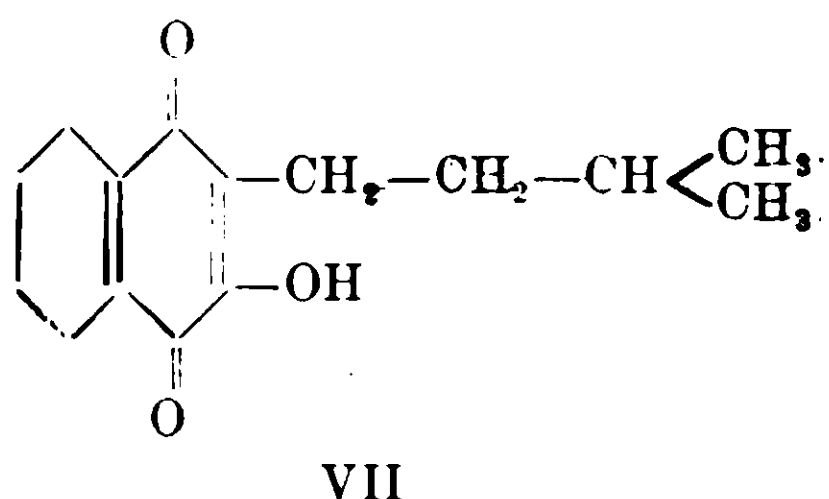
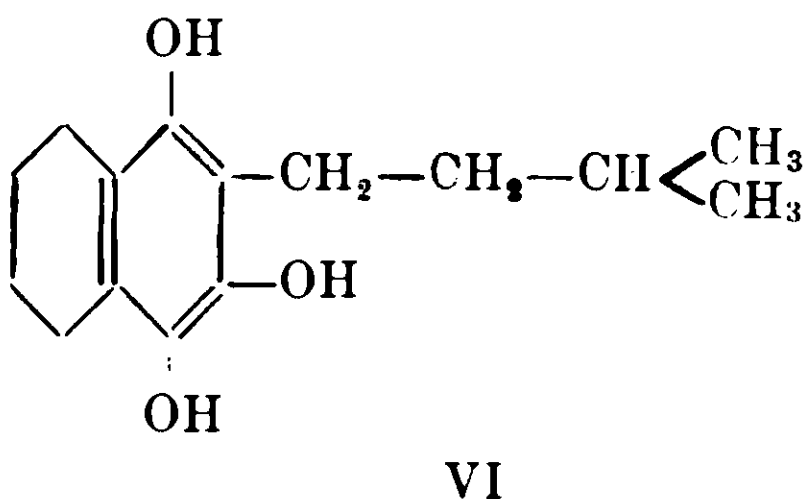
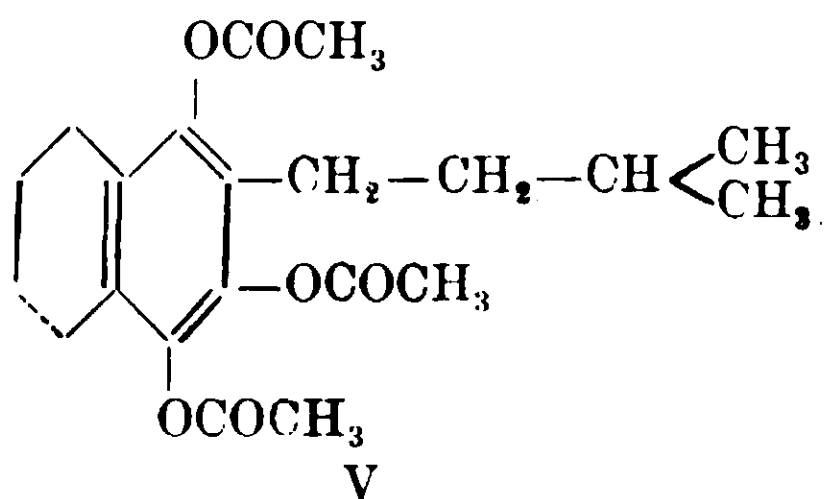
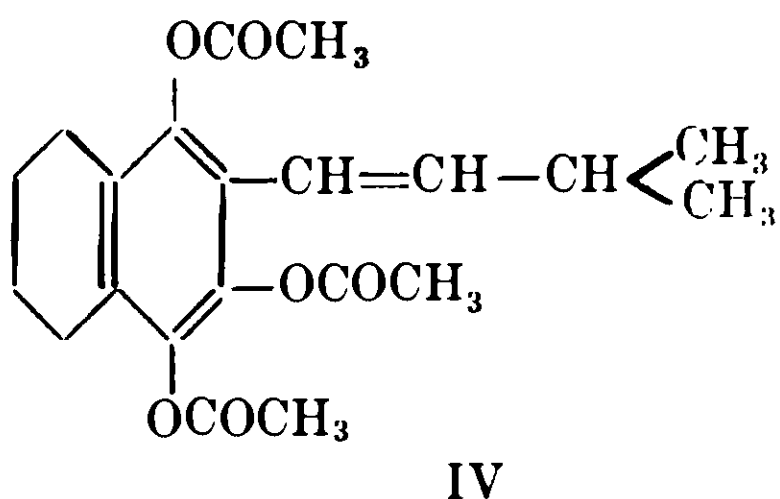
$OCOCH_3$ / $—CH_2—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ / $—OCOCH_3$ / $OCOCH_3$

V

OH / $—CH_2—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ / —OH / OH

VI

O / $—CH_2—CH_2—CH<^{CH_3}_{CH_3}$ / —OH / O

VII

Questo acido tetraidrolapacico però non si puó isolare, perchè si ossida immediatamente.

Quando si saponifica con potassa il suo triacetil-derivato, fusibile a 110-112°, si forma invece l'acido biidro-lapacico giallo, fusibile a 87-89°, che ho già descritto (formula VII).

Riduzione dei lapaconi.

Fin dalla sua prima Nota sui derivati dell'acido lapacico, il prof. Paternò [1] fece notare che per azione dell' acido solforico l'acido lapacico viene trasformato in un isomero di color rosso aranciato, fusibile a **156°**, privo di proprietà acide, che chiamò lapacone. Facendo agire l'acido nitrico sull'acido lapacico, osservò inoltre che insieme col lapacone si formava un'altra sostanza di color giallo.

Hooker [2] riprese lo studio del lapacone ed osservò che, sciogliendo l'acido lapacico in un miscuglio di acido acetico e di acido cloridrico concentrato e riscaldando su b. m. la soluzione, si formava una sostanza gialla fusibile a **116-117°**, pure isomera dell'acido lapacico, anch'essa priva di proprietà acide.

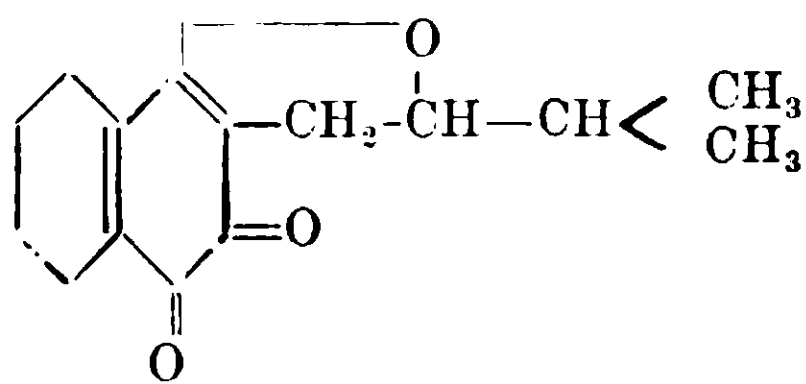
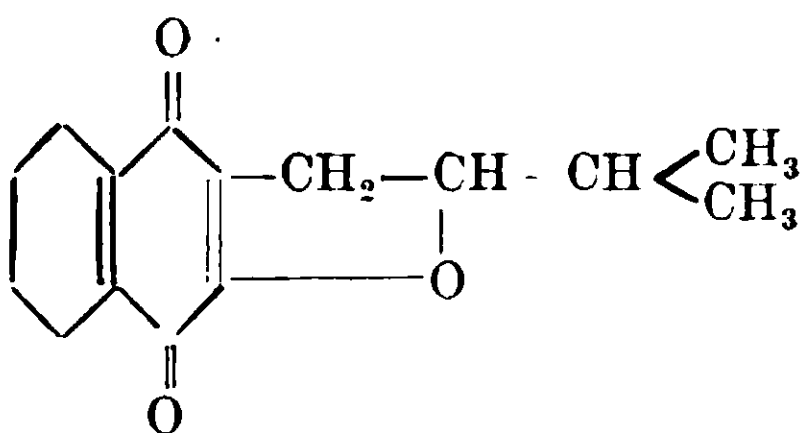
Egli fece notare inoltre che questa sostanza è identica alla sostanza gialla che il prof. Paternò aveva ottenuta per azione dell' acido nitrico.

Per spiegare la differenza fra questi due isomeri e l'acido lapacico, Hooker, accettando la formula dell'acido lapacico quale era stata data dal prof. Paternò, ammise che il lapacone giallo fosse un derivato dell'α-naftochinone (della formola VIII) e lo chiamò *α-lapacone*, mentre il lapacone rosso sarebbe, secondo Hooker, un derivato del β-naftochinone (della formula IX) e lo chiamò *β-lapacone*.

O, O; $-CH_2-CH-CH<^{CH_3}_{CH_3}$; O

VIII

O; $-CH_2-CH-CH<^{CH_3}_{CH_3}$; =O; O

IX

Queste due formule sono bene in accordo col comportamento chimico dei lapaconi, e sono comunemente accettate.

Dopo aver fatto le descritte esperienze sopra l'acido lapacico, volli estenderle ancora ai lapaconi.

Nel ripreparare questi due composti, ho osservato che la natura dell'acido minerale, che si fa agire sull'acido lapacico, non ha, come si poteva supporre dalle esperienze precedenti, influenza specifica

(1) Paternò, Gazz. ch. it., 12, 337 (1882).
(2) Hooker, Soc., 61, 611 (1892).

sulla formazione dell'uno o dell'altro lapacone, ma che questa formazione dipende soltanto dalla temperatura a cui si opera.

Infatti, facendo agire l'acido solforico a caldo sull'acido lapacico, ho potuto constatare la formazione dell'α-lapacone; e inversamente, per azione dell'acido cloridrico a freddo. ha notato che si forma β-lapacone.

In verità si ottengono generalmente delle mescolanze nelle quali prevale l'α-lapacone o il β- secondo la temperatura.

In soluzione alcoolica, i due lapaconi, in presenza di nero di Pd, assorbono un volume di idrogeno corrispondente a due atomi per $C_{15}H_{14}O_3$.

Quando però le soluzioni scolorate dei prodotti di riduzione, così ottenuti, vengono in contatto dell'aria, subito si colorano di nuovo; facendo distillare l'alcool. si riottengono i lapaconi inalterati.

Questo comportamento va bene d'accordo con le formole sopra scritte per questi composti. formole nelle quali non sono doppi legami capaci di addizionare stabilmente idrogeno. L'idrogeno assorbito in presenza di Pd, non fa altro che trasformare questi due chinoni nei corrispondenti idrochinoni, i quali all'aria si riossidano immediatamente.

Prodotti di riduzione stabili ho invece ottenuto tanto dall'α- quanto dal β-lapacone, sottoponendoli alla riduzione acetilante.

Il β-lapacone (lapacone rosso fusibile a 156°), riscaldato con anidride acetica e polvere di zinco, dà origine ad una sostanza che, purificata per cristallizzazione dall'alcool bollente, si presenta in aghetti bianchi fusibili a 160-162°. All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Sostanza g. 0,2185	CO_2 g, 0,5570	H_2O g. 0,1200.	
Donde $^0/_0$ trovato	C 69.63	H 6,10	
$C_{19}H_{20}O_5$ calcolato	C 69.51	H 6.09	

Questo prodotto è identico, in tutte le sue proprietà. al *biacetilderivato dell'idro-β-lapacone*, che il prof. Paternò e Minunni ([1]) avevano preparato, per azione dell'anidride acetica sulla sostanza ottenuta riducendo il lapacone con sodio e alcool, operando fuori del contatto dell'aria.

([1]) Paternò e Minunni, Gazz. ch ital... **19**. **611** (1889).

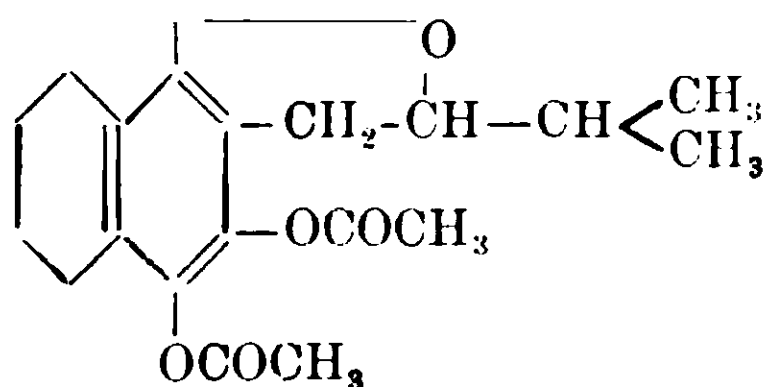
A questo composto, in accordo con la formola soprascritta per il β-lapacone, dovrà attribuirsi la formola di costituzione (X).

O

$-CH_2-CH-CH<^{CH_3}_{CH_3}$

$-OCOCH_3$

$OCOCH_3$

X

Dall'α-lapacone (lapacone giallo fusibile a 116-117°) con la riduzione acetilante, nelle medesime condizioni, ho ottenuto un prodotto, che, cristallizzato dall'alcool, si ha in agnetti bianchi che fondono a 170-172°.

La sostanza è stata seccata a 100° e analizzata.

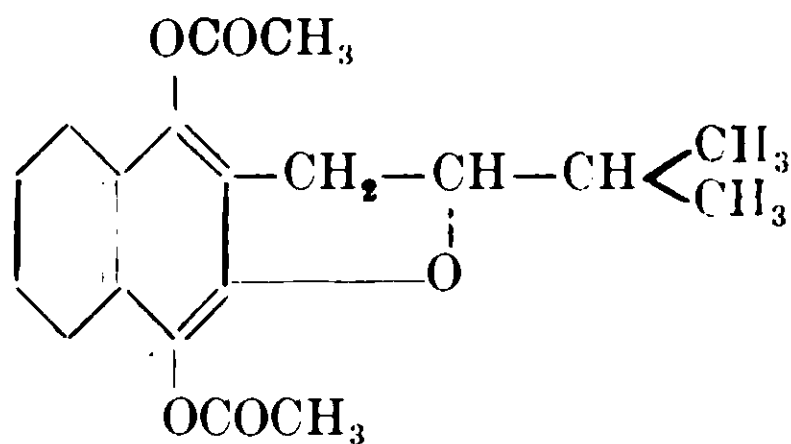
Sostanza g. 0,2138	CO_2 g. 0,5417	H_2O g. 0,1158.
Donde $^0/_0$ trovato	C 69,61	H 6,06
$C_{19}H_{20}O_5$ calcolato	C 69,51	H 6,09

A questo *biacetil-derivato dell'idro-α-lapacone*, ottenuto dall'α-lapacone della formola (VIII), si deve dare la formola di costituzione (XI):

$OCOCH_3$

$-CH_2-CH-CH<^{CH_3}_{CH_3}$

O

$OCOCH_3$

XI

Riduzione del derivato biacetilico dell'acido lapacico.

Riscaldando per pochi minuti l'acido lapacico con anidride acetica e acetato sodico, il prof. Paternò [1] ottenne il derivato monoacetilico fusibile a 81°, che prima ho rammentato.

Prolungando il riscaldamento per circa un quarto d'ora, notò che si forma invece un composto differente, fusibile a 131-132°. Questo, all'analisi, dà risultati corrispondenti alla formola:

$$C_{15}H_{12}O\,(O\,CO\,CH_3)^2$$

(1) Paternò. Gazz. ch. ital., 12, 337 (1882).

di un derivato biacetilico dell'acido lapacico. Il peso molecolare (1), determinato col metodo crioscopico, concorda con questa formola. La costituzione di questo derivato biacetilico è però rimasta sempre oscura.

Perciò, avendone a disposizione qualche grammo, ho voluto, anche con questo, fare esperienze di riduzione, per cercare di chiarire la sua costituzione.

La riduzione acetilante ha dato risultato negativo; il prodotto è rimasto inalterato.

Buon esito ha avuto invece la riduzione con idrogeno in presenza di nero di Pd. In queste condizioni la sostanza, disciolta in alcool, assorbe una quantità di idrogeno corrispondente a due atomi per una molecola di $C_{19}H_{18}O_5$.

Il prodotto di riduzione, così ottenuto, si fa cristallizzare dall'alcool. All'analisi dà i seguenti risultati:

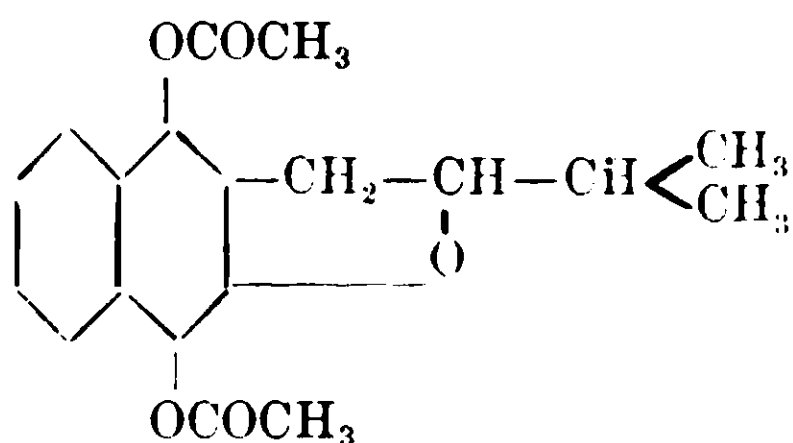
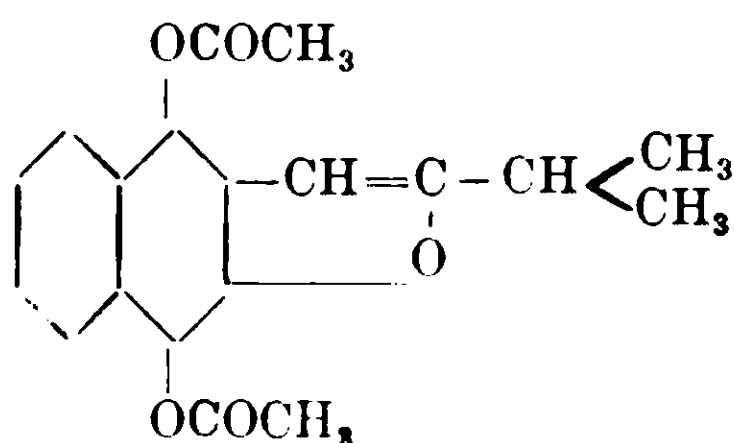
Sostanza g. 0,2180	CO_2 g. 0,5540		H_2O g. 0,1215.
Donde °/₀ trovato	C	69,31	H 6,23
$C_{19}H_{20}O_5$ calcolato	C	69,51	H 6,09

Questo prodotto di riduzione è in aghetti bianchi, fusibili a 170-172°. Esso ha la stessa composizione centesimale, lo stesso punto di fusione, gli stessi caratteri del biacetil-derivato dell'idro-α-lapacone che sopra ho descritto. Una mescolanza delle due sostanze conserva il punto di fusione 170-172°.

Siccome al biacetil-derivato dell'idro-α-lapacone si deve attribuire, come ho detto prima, la formola (XII), è dunque molto probabile che al cosidetto biacetil-derivato dell'acido lapacico spetti la formola (XIII).

OCOCH₃ / —CH₂—CH—CH<CH₃ CH₃ / O / OCOCH₃

XII

OCOCH₃ / —CH=C—CH<CH₃ CH₃ / O / OCOCH₃

XIII

cioè una delle formole che già Hooker (2) aveva supposto dovesse assegnarsi a questa sostanza.

(1) Paternò e Nasini, Gazz. ch. ital., 16, 270 (1886).
(2) Hooker, Soc., 61, 611 (1892).

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

Sopra alcune nuove relazioni che servono a calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare dei solidi.

Nota di STEFANO PAOLIANI.

(Giunta il 28 luglio 1915).

In una nota precedente (1) ho dimostrato come si possa calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare di un elemento allo stato solido mediante il valore dell'entropia alla sua temperatura di fusione, ed ho calcolato i valori di ν per 26 corpi semplici.

Si potrà quindi, mediante le relazioni ed i coefficienti indicati nella detta Nota, dedurre ν per corpi, di cui ho calcolato l'entropia ma non si hanno i dati sperimentali richiesti dalla formola di Lindemann

$$\nu = k \sqrt{\frac{T}{m V^{2/3}}}$$

Così, applicando il coefficiente dei metalloidi. si ottiene per il cloro $\nu = 1{,}6 \times 10^{12}$ e per il bromo $\nu = 1{,}1 \times 10^{12}$.

I valori da me calcolati per il cloro $1{,}6 \times 10^{12}$ e per il potassio 1.7×10^{12} trovano una prima conferma in quello dell'argo, per il quale O. Sackur (2) avrebbe calcolato il valore $1{,}3 \times 10^{12}$. D'altra parte Ramsay e Travers dimostrarono doversi collocare l'argo fra Cl e K nel sistema periodico. Difatti abbiamo:

Cloro	$m = 35{,}46$	$\nu = 1{,}6 \times 10^{12}$
Argo	39,88	$1{,}3 \times 10^{12}$
Potassio . . .	39,1	1.7×10^{12}

Confrontando le frequenze dei componenti di un composto binario con quella di questo, ho trovato che per composti binari di analoga costituzione come KCl, KBr, NaCl, KJ, il rapporto fra la frequenza, del composto e la somma delle frequenze specifiche dei componenti è pressochè costante, cosicchè si può calcolare la frequenza di un composto binario moltipicando per $\frac{4}{3}$ la somma delle frequenze dei suoi componenti.

Ho potuto verificare detta relazione valendomi dei valori delle frequenze dei detti quattro sali, le sole state finora determinate di-

(1) Rend. Acc. Lincei, 24, 1915 pag. 839.
(2) Ann. d. Physik, 40 (1913).

rettamente mediante misure ottiche. Sono quelli stessi valori, che hanno servito al Nernst per la verifica della formula dei calori specifici di Nernst e Lindemann, in cui ha trovato in generale valori così concordanti da non lasciar dubbio sulla identità completa delle frequenze termiche e ottiche ([1]).

Rubens e Hollnagel ([2]) trovarono per il cloruro di potassio due valori delle lunghezze d'onda dei raggi residui cui corrispondono i due valoridi $\nu \times 10^{-12}$: 4,78 e 4,18 medio 4,48. Dai miei valori delle frequenze 1.7×10^{12} per il K, e $1,6 \times 10^{12}$ per il Cl, si calcola colla suenunciata relazione per KCl $\nu = 4,4 \times 10^{12}$, risultato quasi coincidente con quello determinato direttamente. Colla suddetta formola di Lidemann ([3]), assumendo il coefficiente $k = 4,23 \times 10^{12}$, quale risultò dalle misure ottiche per la silvina, si calcolerebbe $4,7 \times 10^{12}$ coll'altra, contenente la costante dielettrica $5,3 \times 10^{12}$.

Così pure Rubens e Hollnagel ottennero per il bromuro di potassio il valore medio: $3,6 \times 10^{12}$. Dai miei valori $1,7 \times 10^{12}$ per K e $1,1 \times 10^{12}$ per Br si calcola per KBr: $3,7 \times 10^{12}$; valore pure quasi coincidente con quello trovato sperimentalmente. Colla prima formola di Lindemann si calcolerebbe $3,5 \times 10^{12}$.

Per il joduro di potassio colle misure ottiche si è trovato: $\nu = 3,10 \times 10^{12}$. Dai miei valori $1,7 \times 10^{12}$ per il K e $1,1 \times 10^{12}$ per il J, calcola per KI $3,7 \times 10^{12}$, valore pure concordante con quello trovato.

Per il cloruro di sodio le stesse misure ottiche hanno dato i due valori $5,4 \times 10^{12}$ e $6{\cdot}3 \times 10^{12}$, medio $5,9 \times 10^{12}$. Dai miei valori $2,9 \times 10^{12}$ per il Na e $1,6 \times 10^{12}$ per il Cl, si calcola per NaCl $6,1 \times 10^{12}$, valore concordante col medio trovato.

Colla prima delle formole di Lindemann si calcolerebbe 6.0×10^{12}, colla seconda $9,7 \times 10^{12}$.

L'accordo fra i valori calcolati e quelli sperimentali è così soddisfacente che non si può considerare come dovuto soltanto al caso Potremo quindi usare, almeno per i sali aloidi, la seguente espressione per calcolare la frequenza ν di un composto binario mediante le frequenze dei componenti ν_1 e ν_2 :

([1]) W. Nernst, Application de la théorie des quanta à divers problémes physicochimiques. Nei Rapports et Discussions di Bruxelles (1911).

([2]) Phil. Mag. Mai (1910) Sitzungsber. Preuss. Akad.. 26 (1910).

([3]) Physik. Zeits., 11 (1910).

$$\frac{\nu}{\nu_1+\nu_2}=\frac{4}{3}$$

Credo interessante far notare che la somma delle due frequenze ν_1 e ν_2 dei componenti risulta così essere la media aritmetica fra la frequenza del composto e quella che ne differisce di un'ottava.

Secondo il Nernst si dovrebbe ammettere in KCl ed in NaCl la stessa frequenza per l'atomo alogeno, e cioè ugual frequenza per Na, K e Cl. In realtà solo le frequenze specifiche di di K e Cl si possono considerare come uguali. Si verifica piuttosto che il rapporto fra il valore medio delle frequenze specifiche dei componenti e la frequenza del composto in ciascuno dei sali omologhi KCl, KBr, KI, KaCl è pressoche costante, ed uguale al rapporto medio $\frac{S_1}{n}$ per i metalli alcalini.

Non si possono stabilire dei raffronti per altri composti perchè mancano i dati sperimentali, nè posso farlo per i sali, per i quali Nernst ha verificato le formole dei calori specifici, poichè, come egli afferma [1], per i corpi composti e specialmente per quelli polimeri le formole da lui impiegate per il calcolo, come anche quelle di Pollitzer, devono essere considerate soltanto come formole di interpolazione; e le frequenze, che in esse sono assunte, non hanno significato fisico. Per talune sostanze poi, come i cloruri e ioduri di argento, di piombo, è stato necessario introdurre più frequenze.

Potremo confrontare i valori medii dai calcolati dalle diverse espressioni date nella Nota precedente, con quelli assunti dal Nernst per i metalli nella sua verifica della formola di Nernst e Lindemann, supponendo come fa l'Einstein [1], che il vero valore della frequenza specifica di un corpo sia dato dalla media aritmetica dei valori della frequenza dedotta dalla formola di Nernst e Lindemann e di quella che ne differisce di un'ottava cioè da $\frac{\nu+\nu/_2}{2}$. Il raffronto è fatto nello specchietto seguente:

[1] Ann. d. Physik, 36 (1911).

	$\nu \times 10^{-12}$ dalla formola di N. L.	$^3/_4\, \nu \times 10^{-12}$	medio
Ag	4,5	3,4	3,6
Al	8,3	6,3	6,7
Cu	6,6	5,0	5,5
Pb	1,9	1,4	1,5
J	2,0	1,5	1,3
Zn	4,8	3,6	3,5

Aggiungiamo che Einstein, mediante la sua espressione della frequenza in funzione del coefficiente atomico, della densità e del coefficiente di compressibilità, ha calcolato per la frequenza del rame $\nu = 5{,}7 \times 10^{12}$, concordante col suddetto valore medio.

Come si vede abbiamo un accordo soddisfacente fra i valori delle ultime due colonne.

Il Nernst poi nello stabilire le frequenze da assumere fece talune ipotesi solo in parte confermate dai valori delle frequenze, sopra ottenuti. Così nel HgCl suppone che le frequenze dei due atomi siano molto differenti; ciò non è confermato dei valori delle frequenze di Hg e di Cl che stanno nel rapporto $\frac{1{,}0}{1{,}6}$. Suppone invece che il jone mercurio oscilli presso a poco come l'atomo di piombo, ed il jone cloro come l'atomo di rame; invero abbiamo per i due primi corpi il rapporto fra le frequenze $\frac{1{,}0}{1{,}4}$, poco differente dall'unità, e per gli altri due $\frac{1{,}6}{6{,}1}$, molto differente dalla unità.

Del resto risulta che in generale l'applicazione delle formole di Einstein e di Nernst e Lidemann è alquanto arbitraria. Difatti Nernst e Lindemann stessi (1) volendo venire a qualche conclusione sulla costituzione dei corpi solidi, li distinguono in due categorie; quelli i cui calori atomici si possono calcolare bene colla loro formola o anche meglio con quella di Debye (2), e quelli per i quali si deve applicare una somma di espressioni di quella forma, ma con diversi valori della frequenza, in modo che si verifichi la condizione che ad alte temperature sia soddisfatta la legge di Dulong e Petit. Nella prima categoria entrerebbero i corpi semplici, i metalli specialmente

(1) Ivi, 35 (1911).
(2) Sitzungsber. Preuss. Akad., 1912, pag. 1160.

ma anche il carbonio allo stato di diamante; nella seconda i metalloidi, come zolfo ed il carbonio allo stato di grafite, ed i corpi composti. Per cui si ammette che nel primo caso si abbia a fare con corpi monoatomici, nel secondo con corpi poliatomici.

La stessa formola di Debye è fondata sopra un concetto, che differisce da quello originale di Einstein in ciò che, invece di un unico numero di vibrazioni dell'atomo, si ammette tutto uno spettro di vibrazioni specifiche, il quale però è costituito da un numero finito di linee. Ma anche l'Einstein [1] venne nel concetto che le oscillazioni termiche degli atomi siano molto lungi dall'essere monocròmatiche.

Nelle premesse della teoria del Debye entra una sola costante necessaria; la frequenza limite ν_m, la quale entra nella definizione di una temperatura caratteristica θ rilegata col calore specifico di ciascun corpo dalla legge seguente. Se si considera la temperatura T come un multiplo della detta temperatura caratteristica θ, il calore specifico per tutti i corpi monoatomici è una funzione universale del rapporto $\frac{T}{\theta}$. La detta temperatura caratteristica sarebbe definita da

$\theta = \frac{h}{k}\nu_m = \beta\nu_m$, in cui, secondo Paschen Gerlach

h, quanto di azione $= 7{,}10 \times 10^{-27}$ erg. sec.

k, costante di Boltzmann $= 1{,}47 \times 10^{-16}$ erg.

e quindi $\beta = 4{,}83 \times 10^{-11}$.

S. Ratnowsky [2], appogiandosi sulla detta teoria giunse per via analitica alla conseguenza che l'entropia è una funzione universale del rapporto $\frac{\theta}{T}$ ossia di $\frac{\nu_m}{T}$.

Ora se si confronta il valore di ν_m per ciascuno dei 16 metalli per i quali Debye e Ratnowsky hanno dato la temperatura θ, col valore di ν, medio dei valori dedotti dalle diverse espressioni, indicate nella mia precedente Nota, nelle quali si ammetteva una sola frequenza od al più due frequenze, differenti fra loro di un'ottava, si trova che il rapporto $\frac{\nu_m}{\nu}$ non è costante per tutti i corpi. Però per metalli affini si trovano valori molto prossimi. Così Fe, Ni, 1,65 e

(1) Ann. d. Phys, 39, 1912.
(2) Ber. Deuts. Phys. Geselles., 1914.

1,66; per Na e K 1,38 c 1,47; per Cu, Ag, Au rispettivamente 1,23 1,22, 1,26, e medio dei 16 rapporti, 1,34. Cosicchè, se non si tratta di un caso, $\nu_m = {}^4/_3\,\nu$. Cosicchè, siccome da $\Theta = 76$ per il rubidio si deduce $\nu_m = 1,5$ così ne risulta $\nu = 1,0$, valore che sta in ordine cogli altri dei metalli alcalini, essendo per Rb. $m=85,4$.

Infine nel dedurre il calore atomico a pressione costante da quello a volume costante, come nella formola di Magnus e Lindemann, si introduce un coefficiente della temperatura determinato, empiricamente, che rende anche più arbitraria l' applicazione delle formole relative.

Quindi anche piuttosto arbitraria si presenta l'applicazione delle formole, nelle quali la frequenza nei corpi composti si deduce dalla relazione indicata da Lindemann ([1]), che la frequenza di un elemento in una combinazione si possa calcolare coll'espressione $\nu_1 = \nu_2 \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$, dove ν_2 è la frequenza nota sia allo stato elementare, sia in un'altra combinazione, e T_1 e T_2 sarebbero le temperature di fusione dello elemento libero e dell' uno o dell' altro composto. A tale proposito faccio notare che la espressione data dal Planck ([2]), della entropia di un corpo solido, la quale conduce alla stessa conseguenza, cui sono sopra arrivato, che cioè l'entropia varia nei diversi corpi nello stesso senso che la frequenza, è fondata sulla ipotesi, ammessa dalla teoria di Einstein, che la frequenza delle vibrazioni degli atomi di un solido sia indipendente dalla temperatura e dal volume, e che la loro energia sia un multiplo intero di un quanto elementare di energia, come si è già sopra accennato. D'altra parte il principio stesso su cui è fondata la espressione fondamentale del Lindemann, porta ad ammettere che esso non sia applicabile a rigore che ad una sola temperatura, quella di fusione del corpo, caratterizzata dalla condizione che le ampiezze di oscillazione degli atomi raggiungano l'ordine di grandezza delle distanze interatomiche.

L. Rolla ([3]) ha tentato di applicare la suddetta relazione fra le frequenze e le temperature di fusione per calcolare approssimativa-

([1]) Discussione sul rapporto di Nernst, loc. cit.

([2]) Planck. Wärmestrahlung-Vorles. ueber Thermodynamik, 1911: O. Sackur. Lehrbuch der Thermochemie u. Thermodynamik, 1912.

([3]) Gazz. chim. ital., *43*, (1913); I quanti di energia ed il principio di Nernst. Pisa, 1914.

mente le affinità del zolfo per alcuni metalli, però ha dovuto introdurre una frequenza atomica media per lo zolfo del tutto arbitraria $8{,}8 \times 10^{-12}$; che corrisponderebbe ad una molecola triatomica stando alla frequenza specifica, sopra trovata per l'atomo di zolfo. Ora tutti i risultati sperimentali ed anche i recenti studii di Beckmann [1] tendono a dimostrare che le molecole poliatomiche di zolfo contengono sempre un numero pari di atomi di zolfo, per qualunque intervallo di temperatura.

Si può d'altronde dimostrare che, anche per i composti, la frequenza del moto vibratorio molecolare è proporzionale alla entropia dell'unità di massa alla temperatura di fusione, e che il coefficiente di proporzionalità per sali omologhi, come KCl, KBr, NaCl si può considerare come costante e si può dedurre analogamente a quanto abbiamo fatto per i corpi semplici, mediante il rapporto $\frac{S_1}{n}$ ed il coefficiente della formola di Lindemann per detti sali. Esponiamo nello specchietto seguente i dati sperimentali introdotti nei calcoli ed i risultati ottenuti.

	M	T_1	d	S_1	n	$\frac{S_1}{n}$
NaCl	58,4	1077	2,170	0,687	1,43	0,48
KCl	74,5	1045	1,984	0,493	1,12	0.44
KBr	119.0	1023	2,756	0,340	0,84	0,41

Vediamo subito come anche per questi sali tanto i valori dell'entropia, quanto quelli del termine n. vanno diminuendo col crescere dei coefficenti molecolari, mentre il rapporto $\frac{S_1}{n}$ è pressochè costante e si può assumere il valore medio 0,44. Ora Lindemann, come si è già accennato sopra, partendo dalla frequenza specifica della silvina, dedotta delle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, trovò per il coefficente della sua nota formola $4{,}23 \times 10^{12}$ per i detti sali. Adottando questo coefficente si ottiene come fattore di proporzionalità nella mia relazione $\nu = \alpha S_1$ il valore $\alpha = 9{,}6 \times 10^{12}$.

Nello specchietto seguente sono posti a confronto i valori di $\nu \times 10^{-12}$, dedotti dalle misure ottiche di Rubens e Hollnagel, quelli calcolati colla formola di Lindemann $\nu = 4{,}23 . 10^{12} \sqrt{\frac{Tf}{MV^{2/3}}}$, quelli

[1] Sitzungsber Preuss. Akad., 1913, pag. 886.

assunti nella verifica della formoia dei calori specifici di Nernst e Lindemann, e quelli dedotti dalle mie espressioni:

$$1) \frac{\nu}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{4}{3} \quad \text{e} \quad 2) \; \nu = 9,6 \times 10^{12} S_1$$

	R. H.	L.	N.L.	P	
				1	2
NaCl	5,9	6,0	5,9	6,1	6,6
KCl	4,5	4,7	4,4	4,4	4,8
KBr	3,6	3,5	3,6	3,7	3,3

Anche per questi sali, come per i corpi semplici, si verifica la la relazione che i valori della frequenza vanno diminuendo col crescere del coefficiente molecolare, come per l'entropia. Si fa notare che il cofficiente di proporzionalità nella relazione fra frequenza ed entropia è uguale a quello trovato per gli alogeni. Si osserva una buona concordanza anche fra i valori della frequenza, calcolati mediante l'entropia, e quelli determinati direttamente colle misure ottiche.

I risultati esposti in questa e nella precedente mia Nota mi sembrano presentare il particolare interesse di far intravedere delle nuove relazioni fra la teoria atomistica e la termodinamica classica da una parte, e la moderna teoria cinetica dei calori specifici e ipotesi dei quanti d'energia dall'altra.

Sull'entropia nei corpi solidi e sue relazioni con altre grandezze fisiche.

Nota di S. PAGLIANI.

(Giunta il 23 giugno 1915).

In un recente studio sull'entropia dei corpi condensati (corpi solidi e liquidi) e sulle sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, sono giunto ad alcuni risultati, relativi ai corpi solidi, che conducono a qualche nuova relazione fra la termodinamica classica e la moderna teoria cinetica dei calori specifici, nonchè a nuove espressioni per calcolare il numero di oscillazioni nel moto vibratorio molecolare dei solidi.

Ho calcolato i valori dell'entropia assoluta alla temperatura di fusione dei corpi solidi, semplici e composti, per i quali ho potuto trovare i dati sperimentali sui calori specifici occorrenti. Il calcolo è stato fatto mediante l'espressione

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT$$

data da M. Planck [1] e fondata sul teorema di Nernst, enunciato nella forma che l'entropia di un corpo condensato, chimicamente omogeneo (solido o liquido), tende al valore zero alla temperatura dello zero assoluto.

I valori di S, ottenuti per 26 corpi semplici alla temperatura di fusione, sono indicati nella quarta colonna (S_1) della seguente tabella, mentre nella seconda (m) sono scritti i coefficienti atomici, e nella terza (T_1) le temperature assolute di fusione. In detta tabella gli elementi sono ordinati in gruppi secondo la classificazione di Mendelejeff, colle modificazioni del Branner, e nell'ordine crescente dei coefficienti atomici.

Una relazione generale, che emerge subito dai valori della entropia alla temperatura di fusione, si è che essi, per i diversi elementi, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici. La detta relazione si verifica esattamente per i termini dei singoli gruppi del sistema di Mendelejeff, quando si classificano separatamente i metalli dai metalloidi.

Non si ottiene però un prodotto costante moltiplicando i valori dell'entropia per i corrispondenti coefficienti atomici, nemmeno nei singoli gruppi.

(1) Ueber neuere thermodynamischen Theorien. Deutsch. Chem. Ges., Berlin, 1911.

	m	T_1	S_1	d	n	$\frac{S_1}{n}$	S_0
Li	6,94	453	1,324	0,576*	3,52	0,38	0,869
Na.	23,0	371	0,494	0,953*	1,38	0,36	0,399
K	39,1	335	0,290	0,852*	0,82	0,35	0,251
Zn	65,37	688	0,240	6,896	1,53	0,16	0 144
Cd	112,4	594	0,122	8,366*	0,97	0,13	0,077
Hg.	200,6	234	0,067	14,193*	0,45	0,15	—
Al	27,1	898	0,507	2,242	2,58	0,19	0,266
Tl	204	563	0,105	11,540	0,64	0,16	0,074
Sb	119	506	0 097	7,181*	0,81	0,12	0,062
Pb	207,1	598	0,094	11,005*	0,60	0,16	0,069
Ph	31,04	317	0,302	1,814*	1,25	0,24	0,267
Sb	120,2	905	0,121	6,490	1,21	0,10	0,036
Bi	208	540	0,058	9,673*	0,58	0'10	0,036
S	32,07	388	0,291	2,046	1,39	0,21	0,228
Cr	52,0	1788	0,389	6,500	2,93	0,13	0,096
Cl	35,46	169.5	0,167	—	—	—	—
Br	79,92	266	0,115	—	—	—	—
I	126,96	386	0,118	4,549	0,57	0,21	0,109
Fe	55.84	1803	0,397	7,373	2,59	0,15	0,124
Ni	58,68	1724	0,375	8,240	2,82	0,13	0,096
Co	58,97	1763	0,382	8,000	2,81	0,13	0,100
Cu	63,57	1358	0,290	8,380	2,35	0,12	0,117
Pd	106,7	1773	0,215	10,877	1,90	0,11	0,078
Ag.	107,88	1235	0,191	10,000	1,50	0,13	0,093
Pt	195,2	2052	0,125	20,274	1,52	0,08	0,044
Au.	197,2	1335	0,087	18,452	1,18	0,07	0,035

Quindi non è esatto quanto afferma il Tammann [1], cioè che l'entropia per atomo-grammo nei metalli prima della fusione sia indipendente dal metallo. Questa conseguenza mi sembra trovi spiegazione nelle seguenti considerazioni :

Le moderne dottrine atomistiche hanno condotto, per diverse vie, alla determinazione del numero di particelle, di molecole, che possono essere monoatomiche o poliatomiche, contenute nella molecola-

(1) Zeitschr. f. phys. Chem., *85* (1913).

grammo di un corpo: il numero di Avogadro. D'altra parte, secondo Richarz, A. Magnus e F. Lindemann (¹), i metalli allo stato solido sarebbero monoatomici. Ora, il numero di tali atomi. esistente nell'unità di massa di un elemento, varia in ragione inversa del coefficiente atomico. Si comprende quindi la diminuzione nel valore della entropia dell'unità di massa nello stesso stato fisico dei diversi corpi semplici, al crescere dei loro coefficienti atomici. Inoltre, secondo la teoria elettronica, nei corpi solidi gli atomi, benchè occupino delle posizioni presso a poco invariabili, gli uni rispetto agli altri, tuttavia sono dotati della possibilità di vibrare o di orientarsi attorno alle loro posizioni di equilibrio, e della proprietà di emettere dei corpuscoli, elettroni, che circolano negli interstizii esistenti fra atomi neutri e joni positivi. Ora la massa a natura chimica di questi atomi e joni è diversa per i diversi corpi; le forze, che si esercitano fra gli elettroni e gli atomi, variano da un corpo all'altro, ed infine la energia cinètica media di ciascun corpuscolo varia con la temperatura. Di qui si deduce non potersi presumere che l'entropia della massa, rappresentata dalla molecola-grammo, sia eguale per tutti i corpi semplici, neppure ad una stessa temperatura. Ciò noi possiamo vedere dai numeri della ottava colonna (S_0) della tabella, in cui sono dati i valori dell'entropia alla temperatura di 273°. Inoltre noi vediamo che l'andamento dei valori della entropia S_0, al variare dei coefficienti atomici, risulta meno regolare, ed anzi meno evidente, per la temperatura di 273° che non per quella di fusione. E ciò perchè una stessa temperatura esterna non corrisponde ad uguali condizioni cinetiche interne per i diversi corpi. Invece la temperatura di fusione vi corrisponderebbe per tutti i corpi solidi; sarebbe, secondo Lindemann (²), caratterizzata per tutti dalla condizione che a quella temperatura le ampiezze delle oscillazioni degli atomi intorno alla loro posizione di equilibrio diventano dello stesso ordine di grandezza della distanza media fra gli atomi. Possiamo quindi concludere che in generale, ma specialmente nei metalli, costituenti uno stesso gruppo del sistema periodico o gruppi affini, i valori dell'entropia alla temperatura di fusione diminuiscono col crescere dei

(¹) Zeitschr. f. Elektrochemie, *16* (1910).

(²) Berl. Ber., *12* (1910); *13*, *22* (1911). Phys. Zeitschr., *11* (1910); *12*, (1911).

coefficienti atomici, cioè col diminuire del numero degli atomi nella unità di massa.

Possiamo arrivare ad un'espressione comprensiva delle relazioni fra l'entropia ed il coefficiente atomico, la distanza interatomica e le caratteristiche del moto vibratorio degli atomi, se mettiamo i risultati precedenti in rapporto con la teoria di Planck e di Einstein sulla energia di rotazione intramolecolare e di oscillazione dell'atomo. Il Lindemann, partendo dal sopraenunciato concetto della condizione caratteristica della temperatura di fusione, arrivò alla seguente espressione della frequenza del moto vibratorio atomico:

$$\nu = k \sqrt{\frac{T}{mV^{2/3}}}$$

in cui K è un coefficiente determinato empiricamente, T la temperatura assoluta di fusione, m la massa atomica e V il volume atomico. Il detto radicale, indicando con d la densità, si può anche porre sotto la forma

$$\frac{T^{1/2}\, d^{1/3}}{m^{5/6}}$$

Di qui si vede che i valori della frequenza per i diversi corpi devono anche diminuire col crescere dei coefficienti atomici: ciò che emerge del resto anche dalla definizione della frequenza.

Se si calcolano i valori n del detto termine per i diversi corpi, di cui ho dato sopra i valori dell'entropia, si trova, come si vede dai numeri della sesta colonna della tabella precedente, che essi vanno pure diminuendo secondo l'ordine dei coefficienti atomici crescenti.

Nella quinta colonna (d) sono indicati i pesi specifici, alcuni calcolati mediante i coefficienti di dilatazione noti, per la temperatura di fusione; altri, i segnati con asterisco, sono quelli determinati direttamente a detta temperatura, e tolti dalla tabelle di Landolt e Boernstein, tranne quelli del Li, Na, K, che sono dovuti a Bernini e Cantoni [1].

Nella settima colonna $\left(\frac{S_I}{n}\right)$ sono scritti i rapporti fra i valori

[1] Nuovo Cimento, VI, *8* (1914).

di S_1 ed i corrispondenti di n. Essi dimostrano che quel rapporto si può considerare come sufficientemente costante per i corpi costituenti uno stesso gruppo, ed anche gruppi affini, dovendosi fare la solita distinzione fra metalli e metallaidi.

Sotto questo punto di vista i metalli si possono distinguere in tre categorie:

I) categoria costituita dal gruppo dei metalli alcalini, per i quali risulta il valore medio $\frac{S_1}{n} = 0{,}36$;

II) id. costituita dal 2°, 3°, 4°, 6° e 1ª serie dell'8° gruppo del sistema periodico: medio $\frac{S_1}{n} = 0{,}146$;

III) id. costituitaa dal 5°, e 2ª serie dell'8° gruppo: medio $\frac{S_1}{n} = 0.10$.

I metalloidi formano una categoria a parte: medio $\frac{S_1}{n} - 0{,}22$.

Possiamo quindi conchiudere, da questi risultati e dalla formola di Lindemann, che l'entropia dei corpi solidi semplici alla temperatura di fusione è proporzionale alla frequenza del moto vibratorio atomico. Anche Grüneisen (1) ha dimostrato che l'entropia è una funzione del rapporto fra frequenza e temperatura $\frac{\nu}{T}$ conseguenza che venne precisata da S. Ratnowsky (2).

Così noi potremo calcolare la frequenza dell'atomo nei diversi corpi moltiplicando l'entropia per un fattore di proporzionaiità, che si ottiene dividendo il coefficiente della formola di Lindemann per il corrispondente valore medio di $\frac{S_1}{n}$. A quel coefficiente furono invero dati diversi valori; ho assunto il valore $2{,}12 \times 10^{12}$, che è il più generalmente adottato. In tal modo risultano quattro fattori di proporzionalità, corrispondenti alle quattro categorie, in cui abbiamo diviso i corpi semplici studiati: per la I, 6,0; per la II 14,5; per la III 21,2; per la IV 9.6.

Nella tabella seguente si paragonano fra loro i diversi valori di $\nu \times 10^{-12}$, per uno stesso corpo, ottenuti con metodi diversi. Nella

(1) Ann. d. Phys., *39* (1912).
(2) Ber. Deuts. Phys. Gesells.. 1914.

seconda colonna (E. 1) sono indicati i valori calcolati da E. Einstein [1] dalla sua prima espressione del calore atomico à volume costante, dedotta applicando agli atomi vibranti di un corpo solido l'ipotesi di Planck sugli oscillatori, considerandoli come oscillatori lineari.

	E		M. L.	N	L	B	G	medio	P
	1	2							
Li	—	—	—	—	—	—	—	—	7,8
Na	—	—	—	—	—	—	—	—	2,9
K	—	—	—	—	—	—	—	—	1,7
Zn	—	—	3,7	3 6	3,1	—	—	3,5	3,5
Cd	—	—	2,7	—	2,1	—	—	2,4	1,8
Hg	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0
Al	6,8	6,7	6,8	6,0	5,6	—	7,7	6,6	7,3
Tl	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5
Sn	—	2,7	—	—	1,8	—	—	2.2	1,4
Pb	—	—	1,2	1,4	1,4	1,7	2,2	1,6	1,4
Sb	—	—	3,1	—	2,3	—	—	2,7	2,6
Bi	1,2	1,8	**piccolo**	**piccolo**	1,2	1,5	—	1,4	1,2
Cr	—	—	7,2	7,2	5,9	—	—	6,8	5,6
Fe	—	—	—	—	—	—	8,5		5,8
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	5,4
Co	—	—	—	—	—	—	—	—	5,6
Cu	6,6	5,7	5,3	4,9	4,7	4,4	6,7	5,5	6,1
Pd	—	—	—	—	—	—	5,8	—	4,6
Ag	3,3	4,1	3,3	3,3	3,2	3,4	4,3	3,7	4.0
Pt	—	—	3,1	3,1	3,1	3,1	4,8	3,4	2,7
Au	—	—	—	—	—	4,6	3,7	—	1,8
Ph	—	—	—	—	—	—	—	—	2,9
S	—	—	—	5,5	3,0	—	—	—	2,8
1	—	—	—	1,5	1,4	—		1,4	1,1

Nella terza colonna (E. 2) sono scritti i valori calcolati pure da Eistein, mediante un'espressione di ν, fondata sulla ipotesi che le forze elastiche, che mantengono gli atomi nella loro posizione di equilibrio, siano quelle stesse che si oppongono ad una diminuzione di volume del solido compresso, e che siano dovute alle azioni mutue di atomi vicini disposti in una rete cubica [2].

(1) Ann. d. Phys. [4], *22* (1907); *35* (1911). Ved pure Rapports et discussions sur la théorie du rayonnement et les « quanta », Bruxelles. 1911.

(2) Ann. d. Physik., *34* (1911).

Nella quarta colonna (M. 4) i valori calcolati da Magnus e Lindemann ([1]) mediante una loro espressione del calore atomico a pressione costante, che non è altro che un'estensione di quella di Einstein, coll'aggiunta di un termine, proporzionale a $T^{3/2}$, determinato empiricamente.

Nella quinta colonna (N.) i valori calcolati da Nernst ([2]) colla formola trovata empiricamente da Nernst e Lindemann ([3]) per il calore atomico a volume costante, la quale completa quella di Einstein, inquantochè è fondata sull'ipotesi che un solido si comporti come un miscuglio di oscillatori, di cui una metà possiede una frequenza ν, e l'altra metà la frequenza $\frac{\nu}{2}$.

Nella sesta colonna (L.) i valori calcolati con la formola originale di Lindemann ([4]), e col coefficiente $2{,}06 \times 10^{12}$.

Nella settima colonna (B.) i valori calcolati da Bernouilli ([5]) mediante la sua espressione del coefficiente di temperatura dello effetto Volta nei metalli in funzione della frequenza ν.

Nella ottava colonna (G.) i valori calcolati da Grüneisen ([6]), mediante una sua espressione della frequenza, dedotta dal rapporto-limite fra il calore atomico ed il coefficiente di dilatazione. Questi valori sono tutti sensibilmente più alti degli altri per uno stesso corpo, ciò dipendendo dalla grandezza dei fattori numerici e dalle ipotesi più o meno conformi alla realtà, fatte sulla costanza di certi coefficienti.

Nella nona colonna (medii) i valori medii calcolati mediante i precedenti; e nell'ultima colonna i valori da me calcolati dall'espressione $\nu \times 10^{-12} = \alpha\, S_1$, coi valori di α, corrispondenti alle diverse categorie dei corpi semplici, sopraindicati.

Come si vede dalle due ultime colonne, i valori da me calcolati della frequenza mediante l'entropia alla temperatura di fusione, presentano una soddisfacente concordanza coi valori medii, se si con-

([1]) Zeitschr. f. Elektrochemie, *16* (1910).
([2]) Ivi, *17* (1911); Ann. d. Physik., *36* (1911).
([3]) Sitzungsber. preuss. Akad. d. Wiss. (1911) pag. 494.
([4]) Phys. Zeitschr., *11* (1910).
([5]) Zeitschr. f Elektrochemie, *17* (1911).
([6]) Loc. cit.

siderano le differenze, talora molto grandi, che si riscontrano fra valori singoli per uno stesso corpo.

Due divergenze soltanto sono notevoli: l'una per platino e oro, e l'altra per lo zolfo. Quanto alla differenza fra i valori di Bernouilli e di Grüneisen per Pt e Au ed il mio, faccio notare, che mentre per tutti i gruppi di metalli i valori di ν dei diversi autori confermano quanto ho detto sopra (cioè che le frequenze vanno diminuendo col crescere dei coefficienti atomici, discordano soltanto da tale regola i valori di Bernouili di Grüneisen per Pt e Au. Sembra, poi, che dall'espressione di Bernouilli si possa giungere a risultati molto differenti, poichè il valore di ν, da lui dato per l'argento, è il medio dei tre, 4,2-4.3-1,8, di cui il terzo, molto discordante dai due primi. Inoltre, come già si osservò sopra, l'espressione di Grüneisen da valori piuttosto alti. Non è però da escludersi che anche i miei valori per Pt e Au, siano piuttosto bassi, in causa dei limiti alquanto estesi della estrapolazione, che dovetti fare per dedurre i calori specifici alle temperature più alte.

Quanto alla differenza notevole, per lo zolfo, fra i valori di Lindemann e mio e quello di Nernst, osservo che per conciliare le divergenze, che si osservano fra i risultati sperimentali e quelli della teoria cinetica dei calori specifici, lo zolfo rombico e la grafite si devono considerare come poliatomici, e nelle formole di Einstein e di Nernst e Lindemann si devono introdurre, invece di una sola, due frequenze. Anche per il valore dell'entropia si potrebbe far rientrare lo zolfo nell'ordine degli altri elementi, supponendo che ad esso spetti un coefficiente atomico doppio, cioè 64,14. Se noi dividiamo per metà il valore di Nernst, otteniamo $\nu = 2,75 \times 10^{12}$, valore molto prossimo ai nostri. Questi riceverebbero poi ancora conferma da quelli ottenuti da Lindemann [1] mediante un espressione fondata su considerazioni dello stesso ordine di quelle, che lo condussero alla formola più volte accennata, ma in cui è introdotta l'espressione della distanza fra le superficie di due atomi vicini in funzione della costante dielettrica. Da due valori di questa dedusse i due valori $1,55 \times 10^{+12}$ e $3,40 \times 10^{12}$, medio $2,27.10^{12}$, valori che si avvicinano ai nostri.

[1] Loc. cit.

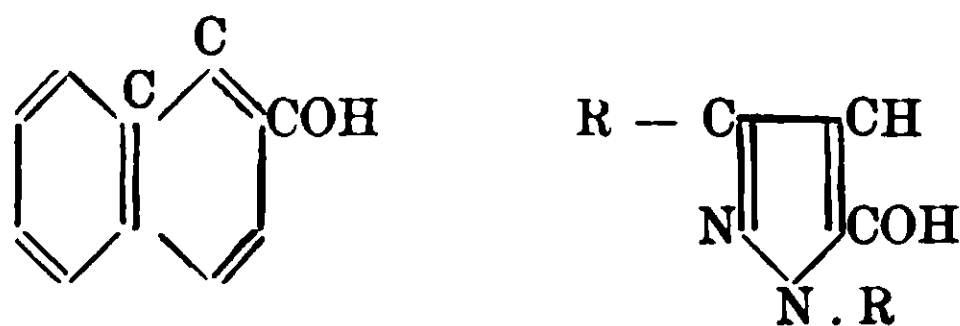
Pirazo-ossazine ed ossazo-ossazine. Due nuovi tipi di derivati bis-eterociclici a legame naftalinoide.

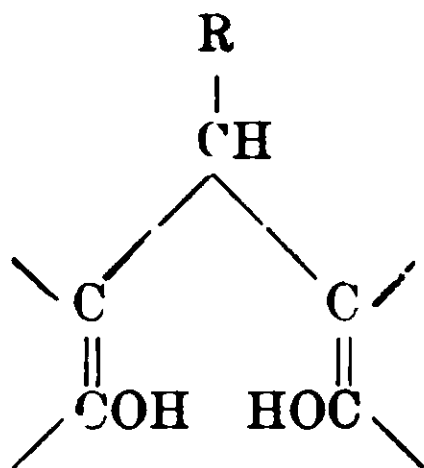
Nota di MARIO BETTI.

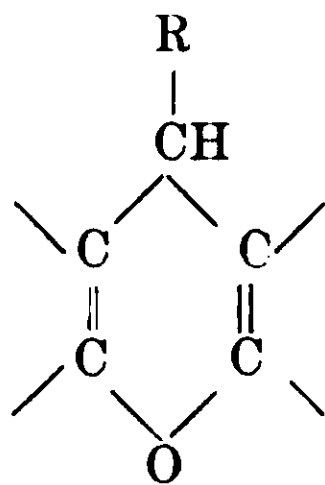
(Ginnta il 28 gingno 1915);

Composti ciclici anche di natura molto diversa fra loro, ma contenenti il gruppo —CH=COH— (o per tautomeria l'altro —CH_2—CO—), possono spesso dar luogo alla formazione di derivati che si corrispondono tanto per il tipo della struttura quanto per il modo di sintesi e per le proprietà chimiche e fisiche.

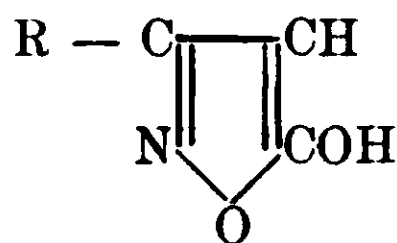
Questo si verifica per es. per il βnaftolo ed il pirazolone :

```
        C
   C  /  \COH          R — C ===== CH
  |  ||    |               ||     ||
   \ /  \ //               N      COH
                            \    /
                             N . R
```

per quanto i loro nuclei non abbiano di comune che il gruppo — CH = COH — . Si conoscono infatti i composti seguenti : dinaftolo e dipirazolone, benzal-bis-naftolo e benzal-bis-pirazolone, metilen-dinaftolo e metilen-di-pirazolone, metenil-di-naftolo e metenil-di-pirazolone, ecc. analoghi rispettivamente fra loro non solo per struttura, ma anche per il modo di formazione. Così per es. dinaftolo e dipirazolone possono entrambi ottenersi rispettivamente da βnaftolo e da pirazolone per semplice ossidazione con cloruro ferrico. Proprietà corrispondenti mostrano pure i derivati aldeidici del βnaftolo e del pirazolone, del tipo generale :

```
            R
            |
            CH
          /    \
       \C        C/
        ||       ||
       /COH   HOC\
```

come il benzal-bis-naftolo ed il benzal-bis-pirazolone, e le rispettive anidridi del tipo generale :

```
            R
            |
            CH
          /    \
      \ C        C /
        ||       ||
      / C        C \
          \    /
            O
```

e molti altri ravvicinamenti simili si potrebbero qui ricordare.

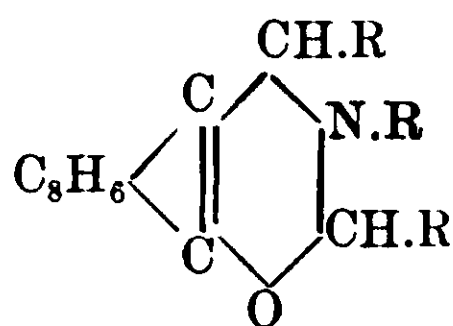
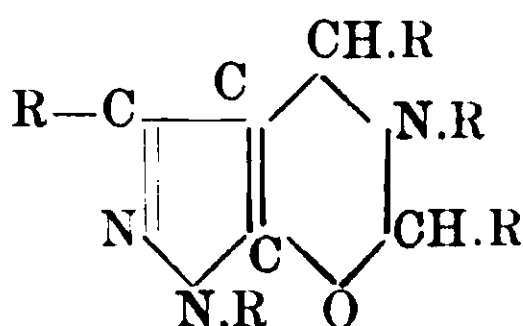
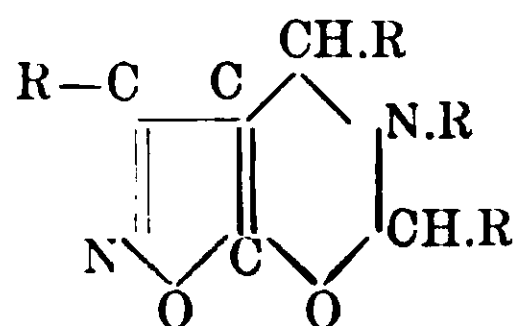
Anche i derivati di altri nuclei, e per es. quelli del nucleo iso-ossazolonico:

```
R — C ═══ CH
    ||     ||
    N      COH
     \    /
       O
```

che presenta tanta analogia con quello pirazolonico, si possono da questo punto di vista mettere in corrispondenza con quelli del βnaftolo.

Queste correlazioni indussero a sperimentare il comportamento tanto dei derivati pirazolonici quanto di quelli iso-ossazolonici colle aldeidi e colle amine primarie.

L'etere acet-acetico e altri composti a catena aperta contenenti anche essi il gruppo — CH = COH —, in queste condizioni forniscono, come è noto, derivati piridinici, eliminandosi l'ossidrile enolieo sotto forma di acqua (Hantzsch). Col βnaftolo invece, come fu dimostrato in una lunga serie di ricerche [1], l'ossidrile fenolico non si elimina, ma l'ossigeno entra a far parte del nucleo eterociclico, nafto-ossazinico.

Gli esperimenti fatti sia col metil-fenil-pirazolone, sia col metil-isossazolone hanno mostrato che essi danno luogo alla formazione di derivati pirazo-ossazinici ed ossazo-ossazinici di tipo corrispondente alle nafto-ossazine:

```
        CH.R                         CH.R                          CH.R
     C /    \ N.R          R—C ── C /    \ N.R       R—C ── C /    \ N.R
C8H6<  ||    |               ||    ||     |             ||    ||     |
     C \    / CH.R           N     C \   / CH.R         N     C \   / CH.R
         O                     \  /   O                  \  /    O
                               N.R                        O
```

Nafto-osssazina — Pirazo-osazina — Ossazo-ossazina

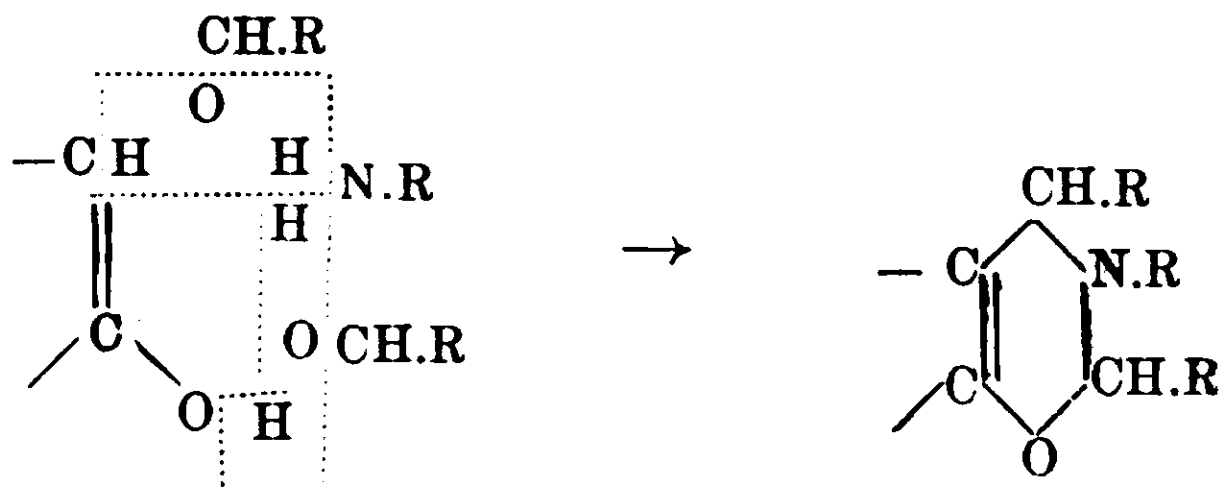
[1] Gazz. chim. ital., voi. XXX e seg.

L'ossidrile del pirazolone e quello dell'iso-ossazolone (forma tautomerica enolica), per quanto uniti a nuclei così diversi da quelli esacarbonici, si comportano dunque in questa reazione come l'ossidrile naftolico.

La reazione, che avviene fra una molecola di azolone, due di aldeide, ed una base, secondo lo schema generale seguente:

CH.R
O
—CH H N.R
H
C O CH.R
O H

→

CH.R
— C N.R
C CH.R
O

si compie *spontaneamente* e con soddisfacente rendimento. I derivati che se ne ottengono rappresentano due tipi di composti bis-eterociclici omo — (C. C.) — condensati finora non conosciuti ([1]).

*
* *

Metil - fenil - pirazolone , benzaldeide e β-naftilamina.

Mescolando soluzioni alcooliche concentrate tiepide di pirazolone (1 mol.), di benzaldeide (2 mol.) e di βnaftilamina (1 mol.) si ottiene un liquido di color rosso aranciato intenso, dal quale ben presto si separano in piccola quantità dei cristalletti bianchi, lucenti, purificabili dall'alcool, fusibili a 165-166°. Il composto si scioglie facilmente a freddo nella soda caustica al 20 % e nell'acido cloridrico diluito; con cloruro ferrico dà una colorazione rosso-bruna intensa.

All'analisi fornisce i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,1139; CO_2 gr. 0,3035; H_2O gr. 0,0659.

Sostanza gr. 0.1142; Azoto secco a 10° e 760 mm. cm³ 12,1.

Trovato %	C 72,67	H 6,43	N 12,78.
Calcolato per $C_{27}H_{24}O_2N_4 + {}^1/_2 C_2H_5OH$	C 73,20	H 5,88	N 12,20.

Per la sua composizione e per tutte le proprietà corrisponde al già noto *benzal-bis(metil , fenil , pirazolone)* ([2]):

([1]) Composti bis-eterociclici contenenti anche essi il nucleo pirazolico condensato con un altro nucleo eterociclico, con quello piridinico, sono stati descritti qualche anno fa da C. Bulow (Berichte, *43*, 3401; (1010)) e sono fra i pochi derivati appartenenti a questa categoria finora preparati.

([2]) Lachowicz. — Monatshefte, *17*, 358 (1896).

```
CH3 — C┬──┬CH —— CH —— HC┬──┬C — CH3
     N‖  │CO     |     OC│  ‖N
      \ /       C6H5      \ /
      N . C6H5            N . C6H5
```

Il liquido separato da questo composto, incomincia dopo alcuni giorni a depositare alcuni mammelloni di color verdastro, fusibili verso i 220°, misti a ciuffi di aghi incolori che fondono a 225-226°. Questa massa cristallina spremuta e lavata alla pompa si macina con soluzione di soda caustica per liberarla da piccole quantità del composto precedente. La parte indisciolta, lavata con acqua, si fa bollire con alcool e così la maggior parte del prodotto passa in soluzione. Rimangono indietro degli aghetti minutissimi colorati in verde, fusibili a 235°, ma in quantità troppo piccola per poterne fare lo studio. Dalla soluzione alcoolica si separano col raffreddamento ciuffi di grossi cristalli aghiformi bianchi fusibili a 227°, che dopo una seconda cristallizzazione dall'alcool vengono analizzati.

Sostanza gr. 0,1978; CO_2 gr. 0,5986; H_2O gr. 0,1010.

Sostanza gr. 0,2584; CO_2 gr. 0,7826; H_2O gr. 0,1280.

Sostanza gr. 0,1727; Azoto secco a 8°,9 e 752 mm. cm^3 12 5.

Trovato %	C 82,54-82,60;	H 5,67-5,50	N 8,67.
Calcolato per $C_{34}H_{27}ON_3$	C 82,76	H 5,48	N 8,52.

Un composto della composizione $C_{34}H_{27}ON_3$, formatosi nelle condizioni sopra accennate, corrisponde ad una molecola di metil-fenil-pirazolone, due di benzaldeide ed una di naftilamina unitesi, per eliminazione di acqua, secondo l'equazione:

$$C_{10}H_{10}ON_2 + 2C_6H_5CHO + C_{10}H_7NH_2 = C_{34}H_{27}ON_3 + 2H_2O$$

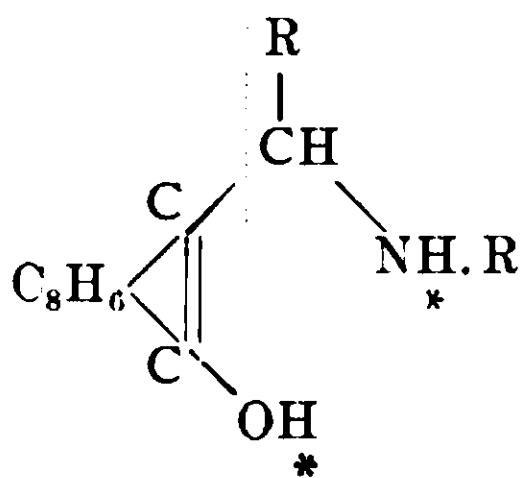
Le sue proprietà si accordano completamente colla struttura pirazo-ossazinica seguente:

```
                    CH.C6H5
               C  /  \
CH3 — C┬─────┬   N.C10H7
       N‖    ‖    │CH.C6H5
         \  / C \  /
          N       O
          |
          C6H5
```

Il composto infatti non si scioglie nè si altera minimamente anche per ebollizione con acido cloridrico al 20 % o con soda caustica al 50 %. Per lunga ebollizione con acido cloridrico concentrato si ha una decomposizione incipiente e svolgimento di benzaldeide. È solubile nell'anidride acetica bollente, ma ne ricristallizza inalterato.

Il rendimento della reazione è assai buono, per quanto si formi sempre un po' di benzal-bispirazolone insieme con questo derivato.

La sintesi dei composti naftossazinici, corrispondente a questa ora descritta, fu dimostrato a suo tempo [1] che procede in due fasi distinte, nella prima delle quali si forma intermediariamente un composto di addizione fra benzal-amina e β-naftolo del tipo generale:

```
                R
                |
               CH
         C /      \
$C_8H_6$ <  ||       NH.R
         C \        *
             OH
             *
```

Questo reagisce poi con una seconda molecola di aldeide, e con eliminazione di acqua (alla quale partecipano i due atomi di idrogeno segnati con asterisco), dà luogo alla chiusura del nucleo ossazinico. Tale prodotto intermedio, βnaftol-benzal-aminico, fu isolato ed analizzato.

Anche col pirazolone è stato tentato di isolare un composto intermedio analogo, ma impiegando soluzioni alcooliche non si potè neppure intravederne l'esistenza. Migliori risultati si ebbero impiegando soluzioni benzeniche.

Mescolando quantità equimolecolari di metil- fenil- pirazolone e di benzal- naftilamina, sciolti nella minima quantità di benzina, si ottiene un liquido rosso aranciato in seno al quale si formano ben presto dei cristalletti di benzal-bis-pirazolone. Frammezzati con questi cristallini minuti si osservano dei grossi cristalli rombredrici di color giallo-rosa che si separano facilmente sia meccanicamente sia sciogliendo con soda caustica il benzal-bis-pirazolone. Il composto, insolubile negli alcali caustici e nell'acido cloridrico diluito freddo, fonde greggio fra 140° e 170°. Tentando di purificarlo sia dall'alcool che dalla benzina, anche soltanto tiepidi, si decompone e per raffreddamento delle soluzioni si deposita il composto pirazo-ossazinico (227°) precedentemente analizzato mentre nelle acque madri si riscontra del pirazolone e della naftilamina libera.

Probabilmente questi grossi cristalli romboedrici sono appunto

(1) Gazz. chim. ital., *31*, II, p. 173 (1901).

il composto d'addizione del metil- fenil- pirazolone colla benzal- naftilamina, riferibile al tipo ricordato, ma, a quanto sembra, la sua instabilità è di gran lunga più grande di quella del corrispondente derivato β-naftolico. La trasformazione che avviene per riscaldamento in soluzione è facile ad intendersi. Una parte del composto di addizione si decompone in naftilamina, pirazolone e benzaldeide: questa trasforma in derivato ossazinico la parte rimasta inalterata: restano nelle acque madri il pirazolone e la naftilamina libera.

Anche in questo particolare si ha dunque completa corrispondenza fra il comportamento del β-naftolo e quello del pirazolone.

Metil-isossazolone. benzaldeide e β-naftilamina.

Per questi esperimenti fu impiegato il benzal- metil- isossazolone già formato, che si ottiene agevolmente e con ottimo rendimento con un metodo da me proposto diversi anni fa [1].

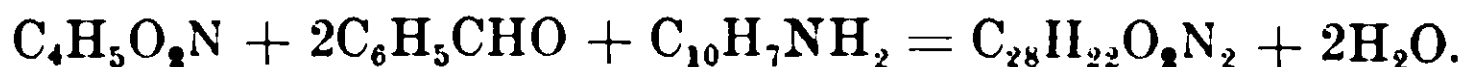
Soluzioni alcooliche concentrate di benzal- metil- isossazolone (1 mol.), di benzaldeide (1 mol.) e di β-naftilamina (1 mol.) mescolate insieme reagiscono con leggero riscaldamento spontaneo. Il liquido fatto bollire per qualche minuto, lasciato poi a sè, si colora prima in giallo rossastro poi in bruno e si rapprende infine in una densa poltiglia cristallina. Il prodotto greggio si scioglie assai poco sia nell'alcool che nella benzina anche bollenti, da queste soluzioni cristallizza in ciuffetti di fini aghi setacei bianchi. Si purifica prima dall'acido acetico e poi, per l'analisi, da molto alcool. Puro fonde a 257° con decomposizione.

Analisi. Sostanza gr. 0,1986; CO_2 gr. 0,5824; H_2O gr. 0,0966.

» gr. 0,3050; Azoto secco a 8°, 2 e 761 mm. cm^3 15,75.

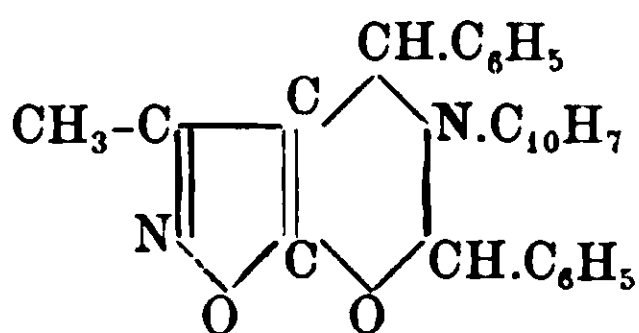
Trovato %	C 79,98	H 5,40	N 6,28
Calcolato per $C_{28}H_{22}O_2N_2$	C 80,38	H 5,26	N 6.70.

La formazione del composto può essere espressa dalla seguente equazione:

$$C_4H_5O_2N + 2C_6H_5CHO + C_{10}H_7NH_2 = C_{28}H_{22}O_2N_2 + 2H_2O.$$

Il rendimento è quasi il teorico.

Le proprietà di questo derivato si accordano molto bene colla struttura ossazo-ossazinica seguente:

[1] Gazz. chim. ital., 27, II, p. 206 (1897).

$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH.C_6H_5 \\
CH_3\text{-}C\!=\!\!=\!C\diagup\;\diagdown N.C_{10}H_7 \\
\;\; N\diagdown\diagup C\diagdown\diagup CH.C_6H_5 \\
\qquad O \qquad O
\end{array}
$$

Il composto è difatti molto resistente anche agli agenti chimici piuttosto energici. Non si altera facendolo bollire con acido cloridrico al 10 % nè con soda caustica al 20 %. Non forma derivato acetilico neppure per prolungata ebollizione con anidride acetica in eccesso.

Il composto ora descritto si forma anche mescolando i componenti in soluzione benzenica ma contemporaneamente si ottiene una certa quantità di benzal-bis- (metil- isossazolone) ed il rendimento è scarso. Nelle acque madri benzeniche non si potè constatare la presenza del prodotto di addizione fra metil- isossazolone e benzal-βnaftilamina, che probabilmente anche in questo caso si forma in una fase intermedia della reazione, ma che a quanto sembra è instabilissimo.

Alcuni saggi preliminari hanno fatto riconoscere che anche per mezzo di altri derivati possono essere messe in evidenza le correlazioni del βnaftolo col pirazolone, coll'isossazolone e con altri composti a nucleo eterociclico azotato: ciò potrà essere argomento di ulteriori ricerche.

Autossidazioni alla luce nella serie dei terpeni.

Nota di E. SERNAGIOTTO.

(Giunta il 3 giugno 1915).

I risultati ottenuti da Ciamician e Silber nello studio dei fenomeni di autossidazione che molte sostanze presentano alla luce, mi invogliarono ad esaminare il comportamento di qualcuno dei composti appartenenti alla serie dei terpeni, sotto l'azione diretta della luce solare, in presenza di ossigeno.

Autossidazione del citronellale.

In 10 palloni, della capacità di 3 litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce in ciascuno gr. 5 di citronellale, purificato attraverso al suo derivato bisolfitico, con 100 cc. di acqua, dal giugno all'ottobre. Il citronellale scompare quasi completamente ed il liquido assume una colorazione giallognola.

All'apertura dei palloni si nota forte aspirazione, il liquido è fortemente acido. (Per neutralizzare il contenuto di uno di essi, occorrono 33 cc. di carbonato sodico normale). Tutto il prodotto dell'ossidazione venne distillato in corrente di vapore, fino a reazione debolmente acida del distillato, dividendolo così in due parti:

Parte volatile. — Il distillato, che ha reazione acida ed odora di pulegone, viene neutralizzato con carbonato sodico, indi nuovamente sottoposto a distillazione, per separare gli acidi dalle sostanze neutre.

Il residuo della distillazione, che contiene i sali sodici degli acidi volatili, concentrato a piccolo volume e precipitato frazionatamente con nitrato di argento, dà una serie di sali la cui composizione varia tra quelle dei sali argentici degli acidi acetico ed eptilico.

Le ultime frazioni contenevano molto formiato sodico, che fu distrutto facendolo bollire fino al cessare dell'annerimento.

Analisi:

Sostanza	4,438	mgr.	dànno:	argento	2,001	mgr.
»	5,721	»	»	»	2,714	»
»	4,096	»	»	»	2,169	»
»	3,944	»	»	»	2,368	»
»	4,291	»	»	»	2,783	»

	Trovato:					Calcolato per:	
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C_7H_{13}O_2Ag$	$C_2H_3O_2Ag$
Ag	45,09	47,44	52,94	60,04	64,86	45,09	64,60

La parte acquosa volatile, contenente le sostanze neutre, venne concentrata a piccolo volume per distillazioni successive; alle ultime operazioni si separò, nel liquido condensato, un olio giallognolo, più leggero dell'acqua, di odore fortemente aromatico (gr. 3) che distillò fra 190° e 220°, a pressione ordinaria. Trattato, in soluzione idroalcoolica, con un eccesso di cloridrato di semicarbazide ed acetato potassico, si combinò per la maggior parte in una massa cristallina, bianca, la quale, separata alla pompa e cristallizzata molte volte dall'alcool metilico, si scisse in due corpi, diversi fra loro per solubilità. Il composto predominante, che è il meno solubile, cristallizza in aghi, i quali fondono a 184°-185° e corrispondono al semicarbazone del mentone [1].

Analisi:

[1] Wallach, Berichte, *28* [1895] p. 1963 e Beckmann, Ann. *229* [1896] pag. 366.

Sostanza 4,667 mgr.; CO_2 10,49 mgr.; H_2O 4,30.

» 5,964 mgr.; azoto misurato a 9° e 762 mm. 0,975 cc.

Calcolato per $C_{11}H_{21}N_3O$: C 62,50; H 10,02; N 19,90.

Trovato: C 62 47; H 10,31; N 19,84.

In quantità minore si ottiene un semicarbazone, notevolmente più solubile, il quale cristallizza dall'alcool metilico diluito in prismetti, fondenti a 206°-207° e che è, per la sua composizione, corrispondente ad un chetone $C_{10}H_{18}O$, isomero quindi del mentono e del citronellale, ma non coincidente, a quanto mi consta, con alcuno dei chetoni di tale formola, conosciuti finora in questa serie. Analisi:

Sostanza 4,725 mgr.; CO_2 10,85 mgr.; H_2O 4,34 mgr.

» 3,522 mgr.; azoto misurato a 10° e 761 mm. 0,581 cc.

Calcolato per $C_{11}H_{21}N_3O$: C 62,50; H 10,02; N 19,90.

Trovato: C 62,62; H 10,28; N 19,95.

Non tutto l'olio, messo a reagire colla semicarbazide, si combinò con questa; rimase inalterata una parte (gr. 0,5) che, ricuperata col vapor d'acqua, non si combinò affatto, rimettendola ancora collo stesso reattivo e lasciandovela per 8 giorni. Nella supposizione che si trattasse dell'isopulegolo. il quale può originarsi, per isomerizzazione, dal citronellale [1] l'olio fu, per essere meglio identificato, ossidato con acido cromico, in soluzione acetica [2].

Il prodotto dell'ossidazione, distillato in corrente di vapore, è l'isopulegone e dà un semicarbazone il quale, purificato dall'alcool metilico diluito, fonde, come quello dell'isopulegone, a 173° [3]. Analisi:

Sostanza 4,799 mgr.; CO_2 11,14 mgr.; H_2O 4,08 mgr.

» 2,920 mgr., azoto misurato a 9° e 766 mm. 0,482 cc.

Calcolato per $C_{11}H_{19}N_3O$: C 63,13; H 9,15; N 20,10.

Trovato: C 63,31; H 9,51; N 20,14.

L'acqua, distillata con l'olio sopradescritto, dava fortemente la reazione di Lieben, dimostrando la presenza di una notevole quantità di acetone; questo fu poi identificato meglio, combinandolo con la p-bromofenilidrazina, con cui esso diede il caratteristico p-bromofenilidrazone, che si ebbe, dall'etere petrolico, in laminette gialle, lucenti, fondenti a 93°-94° [4].

(1) Tiemann, Berichte, *29* [1896] pag. 913.
(2) Loc. cit.
(3) Loc. cit., pag. 925.
(4) Neufeld, Ann., *248*, p. 95.

Analisi:

Sostanza 0,1344 gr. azoto misurato a 16° e 760 mm. 14,44 cc.

Calcolato per $C_9H_{11}BrN_2$: N 12,34. Trovato: N 12,47.

Parte non volatile. — La parte non volatile, residuo della distillazione col vapor d'acqua, del prodotto totale dell'autossidazione, reagiva fortemente acida. Filtrata dalla piccola quantità di resina formatasi e scolorata con nero animale, diede, per evaporazione a bagno maria, un olio denso, il quale si rapprese, lentamente, in piccola parte, in cristalli, che, separati alla pompa, dopo purificazione dall'acqua, fondevano a 84° ed avevano la composizione dell'acido β-metiladipico.

Analisi: Sostanza 6,676 mgr. CO_2 12,88 mgr. H_2O 4,52 mgr.

Calcol. per $C_7H_{12}O_4$: C 52,47; H 7,55. Trovato: C 52,62; H 7,57.

La parte rimasta liquida venne ripresa con acqua, in cui non si scioglieva però completamente e la soluzione acida, filtrata dall'olio rimasto indisciolto, fu precipitata, frazionando, con nitrato di argento. Dalla frazione mediana, presumibilmente la più pura, venne messo in libertà, con idrogeno solforato, l'acido, il quale è un olio giallognolo non cristallizzabile e che dà un sale argentico bianco, poco solubile in acqua, stabile alla luce, corrispondente, per tali proprietà e per la composizione a quello dell'acido diossicitronellico (1).

Analisi:

Sostanza 4,954 mgr.; CO_2 7,05 mgr. H_2O 2,73 mgr.; Ag 1,725 mgr.

Calcolato per $C_{10}H_{19}O_4Ag$: C 38,59; H 6,15; Ag 34,69.

Trovato: C 38,81; H 6,16; Ag 34,82.

I sali argentici, ottenuti dalle altre frazioni, hanno composizione analoga. L'olio non solubile in acqua bolle tra 122° e 158° alla pressione di 32 mm. e dà intensamente la reazione di Lieben.

Non fu, per la sua piccola quantità, studiato ulteriormente.

Il comportamento del citronellale nell'autossidazione alla luce è dunque piuttosto complesso. Da una parte si formano prodotti di isomerizzazione che questa aldeide dà pure o per azione di alcuni acidi e dell'anidride acetica, come l'isopulegolo (2) o durante l'ossidazione con acido cromico, come il mentone (3):

(1) Semmler, Berichte, *26*, p. 2257.

(2) Tiemann e Schmidt-Berichte, *29* [1896], pag. 913.

(3) Gli stessi; Barbier e Bouveault C. r., *122*, pag. 737; Bouveault Bl. III, *23* [1900], pag. 463,

$CH_3-C{=}CH_2$ | CH_2 | HOC CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Citronellale

→

$CH_3-C{=}CH_2$ | CH | $(HO)HC$ CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Isopulegolo

↓

CH_3-C-CH_3 | C | HOC CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

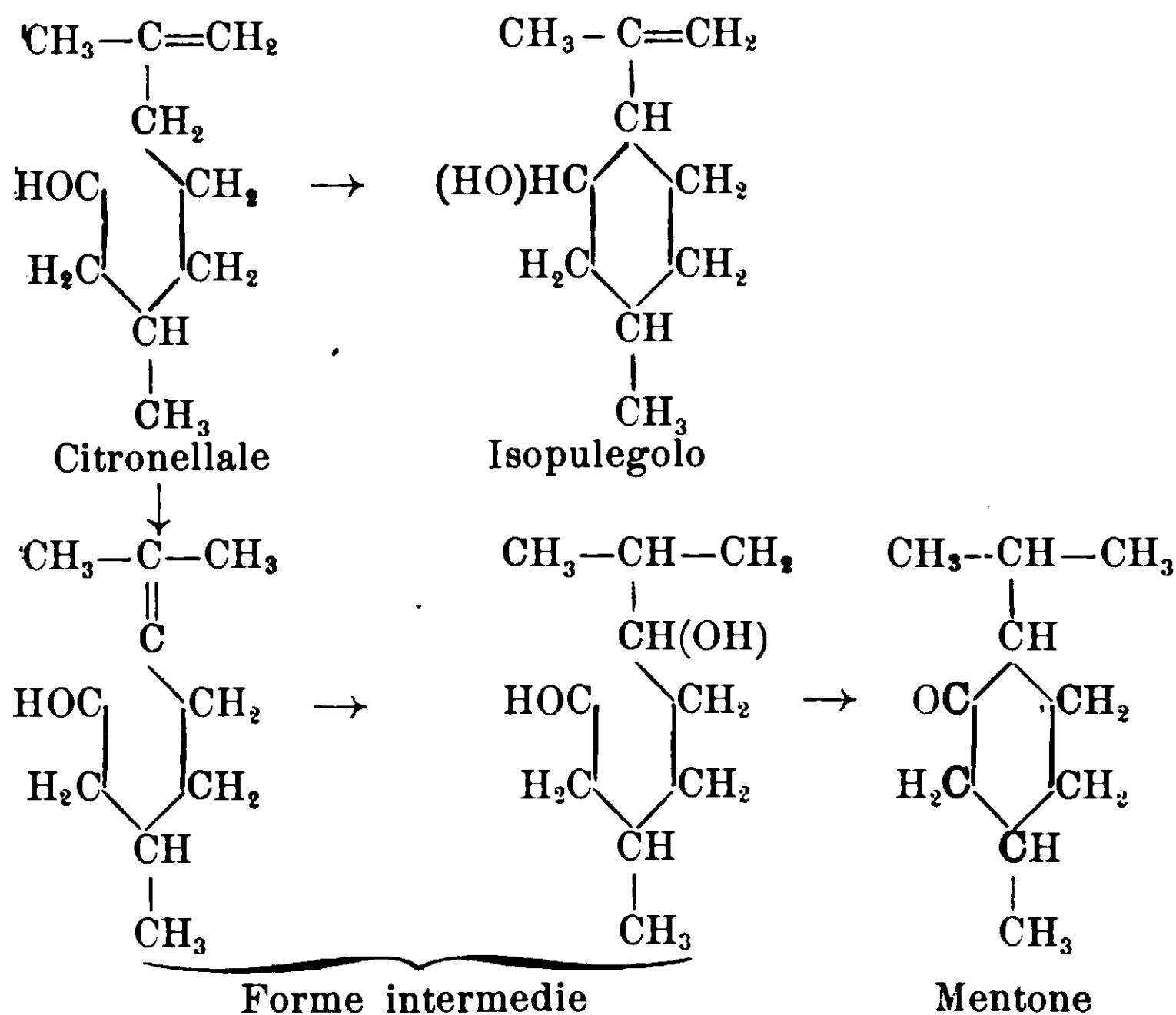
→

$CH_3-CH-CH_3$ | $CH(OH)$ | HOC CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Forme intermedie

→

$CH_3-CH-CH_3$ | CH | OC CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Mentone

Fra i prodotti di isomerizzazione è pure presente, in piccola quantità, un altro corpo, di formula $C_{10}H_{18}O$, non identificato per alcuno di quelli conosciuti. D'altra parte si producono i veri derivati di ossidazione, come l'acido diossicitronellico, preparato per la prima volta da Semmler, dall'aldeide, per azione del permanganato diluito e freddo [1] l'acetone e l'acido β-metiladipico, che furono ottenuti dallo stesso autore per ossidazione dell'ossiacido, col miscuglio cromico in soluzione diluita [2]:

$CH_3-C{=}CH_2$ | CH_2 | HOC CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Citronellale

→

$CH_3-COH-CH_3$ | $CHOH$ | $HOOC$ CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

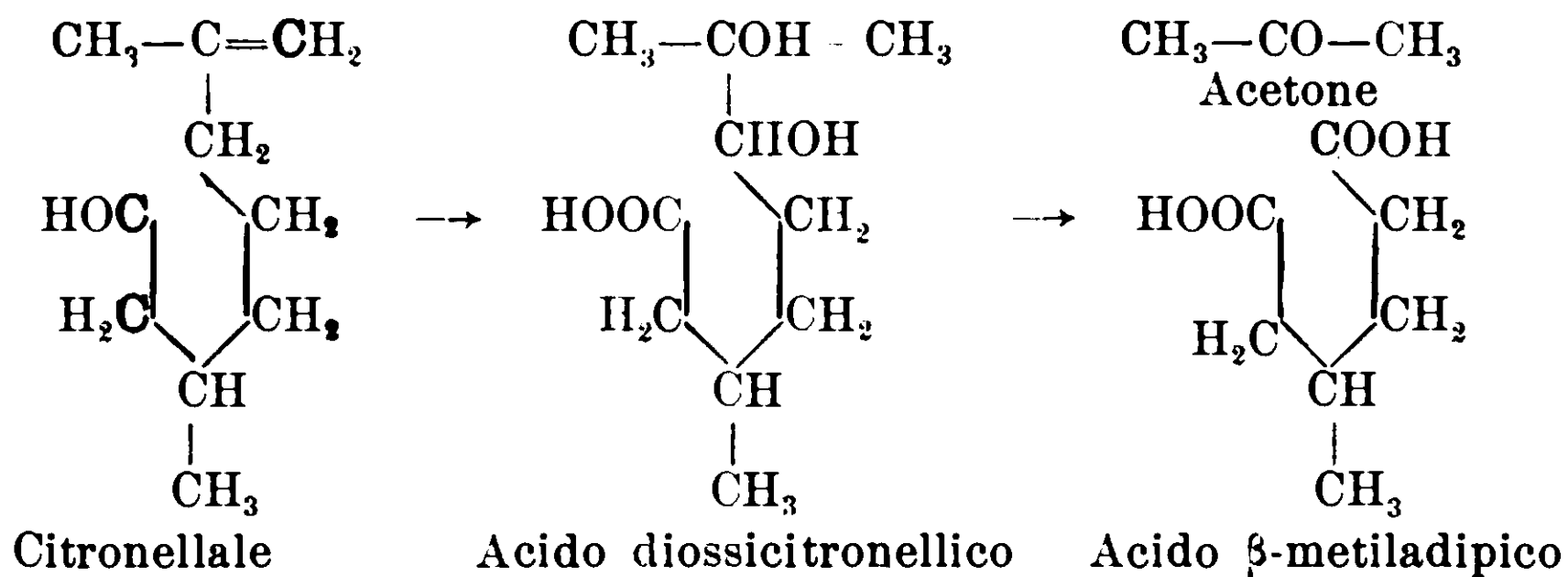
Acido diossicitronellico

→

$CH_3-CO-CH_3$

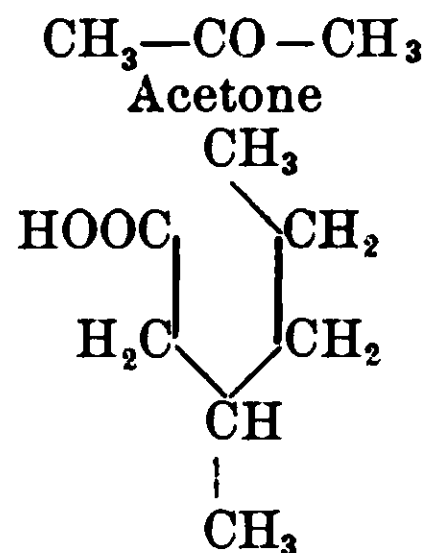
Acetone

$COOH$ | $HOOC$ CH_2 | H_2C CH_2 | CH | CH_3

Acido β-metiladipico

Per idrolisi ed ossidazione meno spinta del citronellale si origina l'acido eptilico, che, indubbiamente, è un acido β-metilesilico:

(1) Semmler-Berichte, *26*, p. 2257.
(2) Idem.

$$CH_3—CO—CH_3$$
Acetone

$$\begin{array}{ccc} & & CH_3 \\ & & \diagdown \\ HOOC & & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

e gli altri acidi inferiori, fino all'acido acetico ed al formico, analogamente a quanto osservarono Ciamician e Silber (1) nell'autossidazione dell'acido oleico.

In genere la resa con cui si ottengono alcuni dei corpi sudescritti è molto piccola e tale che, senza il prezioso aiuto della microanalisi del prof. Pregi e della sua tecnica di lavoro, sarebbe stato impossibile di seguire questa autossidazione, senza dover partire da ingenti quantità di materiale.

Bologna. — Istituto di Chimica Generale.

Esame spettroscopico di due minerali di Sardegna

Nota di E. SERNAGIOTTO

(Giunta il 3 giugno 1915)

Il prof. Domenico Lovisato, titolare della cattedra di Mineralogia e Geologia dell'Università di Cagliari, mi ha comunicato, per l'esame spettroscopico, due minerali provenienti dalle granuliti di Cala Francese (Isola di Maddalena); una mica nera in larghe lamine ed un pigmento rosso.

Mica nera a larghe lamine. — Il prof. Lovisato, nella sua bella monografia: « Le specie minerali finora trovate nelle granuliti di Cala Francese, all' isola della Maddalena (2) la descrive così:

Questa mica, che fonde ad altissima temperatura in perla attirabile dalla calamita, si scioglie stentatamente in acido cloridrico, lasciando un residuo grigiastro e scagliette di silice, avrebbe dato al prof. Guglielmo il peso specifico di 3,046 alla temp. di 23° c. e per la sua polvere, liberata il più possibile dalla magnetite, si sa-

(1) Acc. Lincei, vol. 23, 1° semestre [1904], pag. 118.
(2) Acc. dei Lincei (1913).

rebbe ottenuto sempre alla stessa temperatura, quello di 2,922, essendo di poco superiore a 2 nella sua durezza.

La mica nera splendente in larghe lamine è difficilmente polverizzabile in polvere finissima.

La sua composizione, secondo l'analisi del suo assistente, dottor Manis, è:

SiO_2	31,98	CuO	0,50
Al_2O_3	13.39	Sn	traccie
$Fe_2O_3 + FeO$	39,30	K_2O	5.76
CaO	0,79	H_2O	4.60
MgO	2,80	Totale	100,52
MnO	1,48		

Tale composizione varia da filone a filone. L'analisi da me eseguita, su campione perfettamente omogeneo, diede:

Perdita alla calcinazione	%	1,20
Fe_2O_3	sol. in acido acetico »	0.51
CaO	» » » » »	0,29
SiO_2		37,46
Al_2O_3		12,87
$Fe_2O_3 + FeO$		37,44
CaO		0,20
MnO_2		1.20
MgO		2,92
K_2O		5,93
	Totale	100,02

Mancano completamente Cu, Sn ed in genere tutti i metalli che dànno precipitato con l'idrogeno solforato in soluzione cloridrica.

L'analisi spettrale dà le righe dei seguenti elementi:

Na . Ca . Li . Mg . Fe . Ti . Mn . Cd(?)

La mica meno pura, compatta, difficilmente sfaldabile, che accompagna le laminette, dà, allo spettroscopio, le righe di:

Na . Ca . Li . Mg . Fe . Ti . Cd(?) ed una riga che potrebbe riferirsi allo stagno, di cui mancano assolutamente gli indizi all'analisi qualitativa.

Pigmento rosso delle granuliti di Cala Francese. — Tale pigmento, come nota il prof. Lovisato nella monografia ricordata, venne descritto dal capitano Pelloux per il granito di Baveno. Egli ammette che si tratti di Ematite e di un altro minerale, forse clorite, che però il prof. Lovisato esclude per la quantità troppo piccola di magnesia e troppo grande di calce che esso contiene, oltrechè per il peso specifico troppo basso. La composizione è molto variabile, stando alle analisi riportate dal Lovisato.

Analisi	I Rimatori (1909)
SiO_2	30,04
Fe_2O_3) Al_2O_3)	46,23
CaO	5.02
Alcali	8,74
MgO	1,54
H_2O	7,99
Totale	99,54

	II Manis (1912)	III (id.)
SiO_2	33,22	33,20
Fe_2O_3	18,16	18,20
Al_2O_3	8,45	5,05
CaO	15,35	9,10
MgO	—	2,01
CuO	—	0,40
Na_2O	—	7,29
H_2O	—	7,12
Perdita alla calcinazione	24.27	17,38
Totale	99,45	99.75

Mi vennero comunicati varii pezzi di roccia, coperta in varii punti dal pigmento rosso, oltre ad una certa quantità di pigmento già staccato. (Per questo, riscontrai una perdita alla calcinazione pari al 14,65 % del peso).

Il colore del pigmento, qual'era sulle parti da me esaminate, variava dal rosso mattone al roseo ed infine al bianco, tanto che potei raccoglierne varii campioni di diverse gradazioni di colore.

Quanto più era intensamente colorato, tanto più aderiva alla roccia, mentre ove il colore si schiariva, era facilmente distaccabile e si presentava, anche ad occhio nudo, formato di particelle rosse, amorfe, e bianche più o meno cristalline; le quali poi fondevano abbastanza facilmente al cannello, con carattere di zeolite; supposi quindi che il pigmento rosso si stratificasse ora sulla roccia, ora sopra una zeolite, e che da questo fatto dipendesse essenzialmente il variare della sua composizione chimica.

Potei avere in esame contemporaneamente un pigmento rosso analogo, ma aderente direttamente alla roccia, proveniente dalla grotta chiamata: Palais des Veaux Marins, o Tingeosa, presso Calvi in Corsica, che mi fu comunicato dal prof. Simonelli, titolare di Geologia al Politecnico di Bologna.

L'esame spettroscopico dei pigmenti, permette di vedere le righe dei seguenti elementi:

Pigmento n. 1 (Bianco)	Na	K	Ca	Ba	Sr	Fe	Al	Ti	
» » 2 (Roseo)	Na	K	Ca	Ba	Sr	Fe		Ti	
» » 3 (Rosa più carico)	Na		Ca	Ba	Sr	Fe	Al	Ti	
» » 4 (Rosso)	Na		Ca	Ba	Sr	Fe	Al	Ti	
» » 5 (Rosso intenso)	Na		Ca			Fe	Al	Ti	Zr(?)
» » 6 (Rosso di Corsica)	Na		Ca			Fe			

L'intensità delle righe di Ca Ba Sr diminuiscono di intensità col crescere dell'intensità del colore del pigmento.

Analisi spettrale della mica nera di Cala Francese

Laminette

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	2,60	650,0	649,9	Ca	
2	2,91	643,9	643,9	Ca	
3	4,22	610,0	610,3	Li	
4	4,96	589,6	589,6	Na	
5	4,98	589,0	589,0	Na	
6	8,09	523,2	523,2	Fe	
7	8,38	518,3	518,3	Mg	
8	8,43	517,2	517,2	Mg	
9	8,49	516,7	516,7	Mg	
10	8,89	509,6	509,9	Fe	
11	9,05	506,8	506,4	Fe	
12	9,91	495,2	495,9	Fe	
13	10,54	487,2	487,4	Fe	
14	11,19	480,5	480,5	Ti	
15	11,60	475,2	475,2	Mn	
16	11,91	472,2	472,7	Mn	
17	12,00	471,2	471,0	Mn	
18	12,41	467,6	467,8	Ca?	
19	13,10	460,3	460,2	Li	
20	13,46	457,2	457,2	Ti	
21	14,40	448,2	448,3	Mg	
22	15,28	440,5	440,4	Fe	
23	15,72	438,0	438,3	Fe	
24	16,30	433,8	433,8	Ti	
25	17.41	426,8	427,1	Fe	
26	18,09	422,7	422,7	Ca	

Analisi spettrale della mica nera di Cala Francese

Parte compatta

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	3,98	616,2	616,2	Ca	
2	4,22	610,3	610,3	Li	
3	4,96	589,6	589,6	Na	
4	4,98	589,0	589,0	Na	
5	5,80	568,2	568,2	Na	
6	6,20	556,8	556,3	Sn	
7	6,50	551,7	551,7	Ca	
8	7,22	538,2	538,2	Fe	
9	7,30	536,8	537,0	Fe	
10	7,52	532,6	532,6	Fe	
11	7,86	526,6	526,6	Fe	
12	8,38	518,3	518,3	Mg	
13	8,43	517,2	517,2	Mg	
14	9,28	503,9	503,9	Fe	
15	9,32	503,5	503,6	Ti	
16	9,56	489,1	489,1	Fe	
17	9,90	495,9	495,9	Fe	
18	10,26	490,8	490,7	Fe	
19	12,32	467,2	467,8	Cd?	
20	12,74	463,9	463,8	Ti	
21	13,40	457,8	457,2	Ti	
22	14,30	450,0	450,1	Ti	
23	14,84	442,8	442,5	Ca	
24	15,29	440,4	440,4	Fe	
25	16,28	434,1	433,8	Ti	
26	17,28	427,3	427,1	Fe	
27	17,42	426,0	426,0	Fe	
28	18,52	420,2	420,2	Fe	

Analisi spettrale del pigmento

N. 1

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	2,91	646,2	646,2	Ca	
2	3,22	637,1	637,1	Al.	
3	3,50	630,0	630,0	Fe	
4	3,88	620,2	620,2	Ca	
5	3,90	616,2	616,2	Ca	
6	3,95	614.2	614,2	Ba	
7	4,30	604,8	604,8	Sr	
8	4,32	604,5	604,5	Fe	
9	4,34	603,1	603,1	Sr	
10	4,42	601,5	601,9	Ba	
11	4,78	594,8	595,3	Ti	
12	4,80	594,0	594,3	Sr	
13	4,96	589,6	589,6	Na	
14	4,98	589,0	589,0	Na	
15	5,20	583,2	583,2	K.	
16	5,60	574,0	573,9	Ti	
17	6,40	554,0	554,0	Sr	
18	7,88	525,7	525,7	Sr	
19	9,52	500,0	500,0	Ti	
20	10,20	491,5	492,3	Fe	
21	11,09	481,2	481,2	Sr	
22	11,90	472,3	472,2	Sr	
23	12,42	466,9	470,0	Na	
24	13,60	455,4	455,4	Ba	
25	14,38	449,3	449,3	Ba	
26	16,28	433,9	433,8	Ti	
27	17,28	428,2	428,3	Ca	
28	17,42	427,1	427,1	Fe	
29	18,09	422,7	422,7	Ca	

Analisi spettrale del pigmento

N. 2

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	3,50	630,0	630,0	Fe	
2	3,81	619,0	619,1	Fe	
3	3,88	616,2	616,2	Ca	
4	4,00	614,2	614,2	Ba	
5	4,32	604,5	604,5	Fe	
6	4,34	603,1	603,1	Sr	
7	4,42	601,5	601,9	Ba	
8	4,80	594,0	594,0	Sr	
9	4,96	589,6	589,6	Na	
10	4,98	589,0	589,0	Na	
11	5,20	583,2	583,2	K	
12	6,33	558,6	558,9	Ca	
13	6,40	554,0	554,0	Sr	
14	7,46	534,9	534,9	Ca	
15	11,09	481,2	481,2	Sr	
16	11,89	472,3	472,2	Sr	
17	12,30	467,0	467,0	Na	
18	13,60	455,5	455,4	Ba	
19	14,38	449,3	449,3	Ba	
20	16,28	434,0	433,8	Ti	
21	17,42	427,1	427,1	Fe	
22	18,09	422,7	422,7	Ca	

Analisi spettrale del pigmento

N. 3

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	3,90	616,2	616,2	Ca	
2	4,00	614,2	614,2	Ba	
3	4,31	605,8	605,8	Sr	
4	4,42	601,5	601,9	Ba	
5	4,80	594,0	594,0	Sr	
6	4 96	589,6	589,6	Na	
7	4,98	589,0	589,0	Na	
8	6.41	554,0	554,0	Sr	
9	10,62	485,9	586,1	Fe	
10	11,09	481,2	481,2	Sr	
11	11,90	472.3	472,2	Sr	
12	12,43	466,3	466,3	Al	
13	13,36	458,2	458.6	Ca	
14	14,36	449,3	449.3	Ba	
15	15,28	439,8	439,4	Ti	
16	16,25	434,8	434,8	Ti	
17	17.22	428,3	428,3	Ca	
18	17,36	427,5	427,1	Fe	
19	18,09	422,7	422,7	Ca	

Analisi spettrale del pigmento

N. 4

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	3,15	640,5	640,8	Sr	
2	3,55	626,0	625,8	Ti	
3	3,70	623,4	623,4	Al	
4	3.89	616,2	616,2	Ca	
5	3,99	614,2	614,2	Ba	
6	4,30	605,8	605,8	Sr	
7	4,40	602,0	601,9	Ba	
8	4,80	594,0	594,0	Sr	
9	4,96	589,6	589,6	Na	
10	4,98	589,0	589,0	Na	
11	6,40	554,0	554,0	Sr	
12	7,82	528,3	528,4	Ti	
13	8,12	522,5	522.5	Sr	
14	8.55	515,6	515,6	Sr	
15	9,55	501,2	501,4	Ti	
16	10,65	485,8	486,1	Fe	
17	11,09	481,2	481,2	Sr	
18	11,86	472,5	472,5	Sr	
19	12,00	471.0	470,7	Aria	
20	12,40	467.0	467,0	Na	
21	13,35	455,0	454,9	Ti	
22	14,34	448,8	449,3	Ba	
23	15,68	438,2	438,3	Fe	
24	17,22	428,8	428,9	Ca	
25	17,28	428,3	428,3	Ca	
26	18,09	422,7	422,7	Ca	

Analisi spettrale del pigmento

N. 5

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	4,00	616,2	616,2	Ca	
2	4,06	615,5	615,4	Na	
3	4,96	589,6	589,6	Na	
4	4,98	589,0	589,0	Na	
5	5,76	569,4	569,6	Al	
6	5,79	568,5	568,8	Na	
7	8,10	523,2	523,2	Fe	
8	8,55	515,0	515,0	Fe	
9	8,58	514,0	513,9	Fe	
10	9,56	499,9	500,0	Ti	
11	9,70	498,2	498,2	Ti	
12	9,74	497,8	497,9	Na	
13	10,09	493,9	494,0	Fe	
14	10,20	492,2	492,3	Fe	
15	10,66	486,0	486,1	Fe	
16	11,07	480,8	480,4	Aria	
17	11,99	471,0	471,0	Zr?	
18	12,39	468,9	468,7	Zr?	
19	12,54	466,3	466,3	Al	
20	13,38	458,6	458,6	Ca	
21	13,70	454,9	454,9	Ti	
22	14,32	448,1	447,9	Al	
23	15.24	438,4	438,3	Fe	
24	16,22	434,0	433,8	Ti	
25	17,22	427.2	427,1	Fe	
26	18,09	422.7	422,7	Ca	

Analisi spettrale del pigmento

N. 6

Numero	Divisione della scala	λ trovato	λ calcolato	Elementi	Note
1	3,98	616,2	616,2	Ca	
2	4,96	589,6	589,6	Na	
3	4,98	589,0	589,0	Na	
4	8,83	509,2	509,9	Fe	
5	9.74	497,9	498,5	Fe	
6	13,34	458,2	458,6	Ca	
7	17,20	428,8	428,9	Fe	

Bologna, Istituto di Chimica generale della R. Università — Giugno 1915.

Trasformazione del trinitrotoluolo in trinitrofeniletanolo

Nota di VEZIO VENDER.

(Giunta il 23 giugno 1915).

Facendo agire sui nitrotoluoli le aldeidi aromatiche vennero ottenuti dei derivati dello stilbene, e si ritenne perciò tale comportamento generale per tutte le aldeidi.

Ho trovato che invece l'aldeide formica si comporta diversamente: essa si addiziona trasponendosi, e risultano derivati del feniletanolo. Così per l'azione dell'aldeide formica sul trinitrotoluolo simmetrico ordinario 1, 2, 4, 5, risulta il corrispondente trinitrofeniletanolo:

$$[NO_2]_3 - C_6H_2 - CH_2 - CH_2CH$$

L'aldeide etilica si condensa pure facilmente, ma il prodotto non presenta funzione alcoolica, e sarà oggetto di ulteriore esame.

Trinitrofeniletanolo.

Si scaldano 100 gr. di trinitroluolo f. 80-81° C con 50 gr, di aldeide formica al 40 % circa, aggiungendo 1 gr. di bicarbonato potassico o 10 cc. di soda caustica $^1/_{10}$. Si scalda il palloncino entro un bagno d'acqua mantenuta bollente per circa due ore. Occorre di agitare bene con agitatore o togliendo ogni cinque minuti il palloncino dal bagno per scuoterlo vivamente. Si aggiunge acqua, si decanta, si lava con acqua e si secca a 100-105°. Il prodotto è un olio che si rapprende molto difficilmente in una massa cristallina.

Si discioglie in benzolo o toluolo bollente con aggiunta di nero animale: per raffreddamento si separa la maggior parte del trinitrofeniletanolo. Si fa ricristallizzare ripetutamente dallo stesso solvente e dall'alcool.

Si ottiene così il trinitrofeniletanolo in cristalli di colore giallo chiaro, in forma di bellissimi aghi dal toluolo e benzolo, o di grossi e duri cristalli dall'alcool. Fonde a 112°. Ha un sapore caratteristico prima dolcigno poi amaro. E' molto solubile nel benzolo, toluolo a caldo, meno a freddo, meno solubile nell'alcool e pressochè insolubile nella ligroina. E alquanto solubile nell'acqua bollente, e si separa per raffreddamento in bellissimi aghi giallo chiaro. Si scioglie

facilmente in acido nitrico di circa 1,40 e per diluizione si separa inalterato in bei cristalli giallognoli.

Analisi : 1 g gr. 0,2291 del prodotto cristallizzato dall'alcool hanno dato gr. 0,0602 di H_2O e gr. 0.3101 di CO_2.

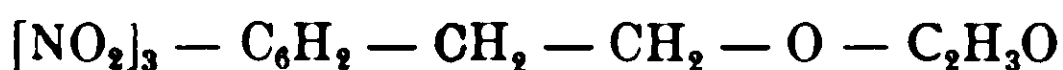
2. gr. 0,2238 di sostanza cristallizzata dal benzolo hanno dato gr. [perduti] di OH_2 e gr. 0,3047 di CO_2.

3 gr. 0.3555 di sostanza cristallizzata dal benzolo hanno dato gr. 0,0881 di OH_2 e gr. 0,4837 di CO_2.

4 gr. 0,3228 di sostanza cristallizzata dall' alcool hanno dato 46, C.C. di azoto a 14° C. e 748 m/m.

	I	II	III	IV	Calcolato
C	36,93	37,10	37,08	—	37,06
H	2,92	— —	2,76	—	2,70
N	—	—	—	16,44	16,21

Acetato trinitrofeniletilico.

$$[NO_2]_3 - C_6H_2 - CH_2 - CH_2 - O - C_2H_3O$$

Circa pesi uguali di trinitrofeniletanolo f. 112° e di anidride acetica vennero mantenuti per circa un'ora a lenta ebullizione. Dopo decomposizione con acqua dell'anidride e lavatura con acqua si fece ricristallizzare il prodotto dall'alcool con aggiunta di nero animale.

Si ottiene cosi in bellissimi aghi piatti, di colore giallo citrino, aventi il p. di fusione a 98° C. Poco alterabili alla luce, mentre il trinitrofeniletanolo imbrunisce leggermente.

Analisi : 1 gr. 0,2820 hanno dato gr. 0,0822 di OH_2 e gr. 0,4167 di CO_2.

2 gr. 0,3249 hanno dato gr. 0,0923 di OH_2 e gr. 0,4765 di CO_2

3 gr. 0,3039 hanno dato gr. 0,0897 di OH_2 e gr. 0,4458 di CO_2

	I	II	III	Calcolato
C	40,28	40,0	40,0	40,12
H	3,24	3,15	3,28	3,01

Nitrato trinitrofeniletilico

$$[NO_2]_3 - C_6H_2 - CH_2 - CH_2 - O - NO_2$$

Venne ottenuto dal trinitrofeniletanolo f. 112° introducendo questo, ridotto in polvere fina in circa il doppio peso di miscuglio nitrosolforico di 1 parte nitrico 1,50 e due parti solforico.

Si può introdurre rapidamente il trinitrofeniletanolo perchè lo sviluppo di calore è lieve, e basta di raffreddare da principio tenendo il recipiente immerso in acqua fredda. Si deve mantenere la temperatura a 30-35° C. e si mantiene in agitazione circa un'ora perchè il nitrato liquido che si forma avvolge i granelli tendendo ad impedirne la completa nitrazione. Per riposo il prodotto si separa alla superficie, si getta in acqua fredda, si lava ripetutamente con acqua tiepida.

Si ottiene sotto forma di olio giallo denso insolubile in acqua, pochissimo solubile nell'alcool bollente, facilmente nel benzolo e toluolo. Rimane lungamente oleoso anche a basse temperature, così rimase liquido denso durante tutto l'inverno rigido del 1914-15 esposto all'esterno. Solo verso la fine dell'inverno, per evaporazione lenta da una soluzione nel toluolo si separò in cristalli sviluppati, di colore giallo citrino, f. 83° C. che imbruniscono alla luce.

Analisi : 1 gr. 0,8100 di sostanza oleosa diedero 59,2 CC di NO a 12° C e 745 m/m.

2 gr. 0,412 di sostanza cristallizzata dal toluolo diedero 32,2 CC. di NO a 24° e 754 m/m.

	I	II	Calcolato
N nitrico	4.31	4,50	4,62

Per nitrazione diretta dell'alcool feniletilico disciolto in acido acetico, volume per volume, con eccesso di miscuglio nitrosolforico di due parti nitrico 1,50 e tre parti oleum 25 % SO_3 raffreddando, si ottiene un olio denso giallo citrino, di proprietà assai vicine al nitrato sopradescritto. All'analisi ha dato:

Gr. 0,4640 diedero CC. 37 di NO a 11° C. e 741 m/m.

quindi azoto nitrico 4,63 %

mentre il teorico per il nitrato trinitrofeniletilico è 4,63. Non si riesce però ad ottenerne la cristallizzazione, neppure con aggiunta di un cristallo del nitrato precedentemente descritto. Mi riservo di ulteriore esame.

Ringrazio il prof. A. Menozzi, ed il suo assistente dott. Pratolongo, di avermi concesso di eseguire le combustioni nel loro laboratorio

---

Influenza dei doppi legami sul numero di coordinazioni. Nota II. di A. PIERONI e A. PINOTTI.

(Giunta il 28 giugno 1915).

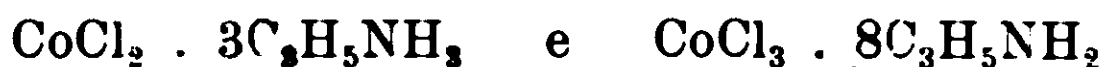
Nelle ricerche eseguite precedentemente sui sali di nichel e l'allilamina ([1]), studiando l'influenza dei doppi legami sul numero di coordinazioni, non abbiamo potuto trarre alcuna conclusione, nè in senso positivo nè in senso negativo, per il fatto che pur avendo ottenuto diversi prodotti essi non si prestavano ad essere studiati come sali complessi. Nella costituzione di questi entrano in azione le così dette valenze residuali, per le quali s'intendono quelle azioni dell'affinità che possono aggregare in un insieme stabile molecole intere o ioni semplici attorno ad un atomo metallico, formando un unico ione complesso che si comporta ai reattivi in modo speciale, mascherando il metallo. Il numero di questi varia generalmente da un metallo all'altro, e raggiunge un massimo fisso per ogni metallo.

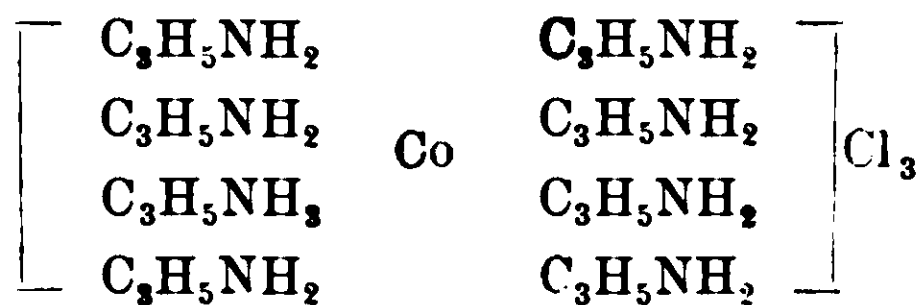
Tanto le valenze libere che quelle latenti non hanno influenza sul numero di coordinazione, o sembra non ne abbiano, (intendiamo in questo caso per valenze latenti la differenza tra il numero delle valenze esplicate e quelle esplicabili). E se le valenze non hanno nessuna influenza quale è l'energia che tiene unite queste molecole neutre o questi radicali all'atomo metallico? Molto probabilmente la formazione di questi complessi metallici non è dovuta alla saturazione di valenze residuali ma al valore diverso del potenziale chimico delle molecole e dei radicali considerati.

Poichè le valenze impegnate nei doppi legami manifestano caratteri diversi e dalle valenze libere e dalle latenti e da quelle normalmente saturate abbiamo creduto interessante studiare l'influenza dei doppi legami sul numero delle coordinazioni. A tale scopo abbiamo fatto reagire l'allilamina sul cloruro di cobalto e per ora date le difficoltà numerose incontrate non ci è stato possibile ottenere e studiare una serie di combinazioni tale da poter tirare una conclusione decisiva; abbiamo però avuto il tempo di analizzare due dei quattro

([1]) G. Ch., XLIV, II, 366.

composti ottenuti corrispondenti rispettivamente alle seguenti formule complessive:

$$CoCl_2 \, . \, 3C_3H_5NH_2 \quad e \quad CoCl_3 \, . \, 8C_3H_5NH_2$$

Il primo si comporta come un prodotto di addizione: esso perde difatti le tre molecole di allilamina solo scaldando a 60° circa e si altera sciogliendosi in acqua per formazione di idrato di cobalto mentre la soluzione assume forte reazione alcalina per effetto dell'idratazione e successiva ionizzazione dell'allilamina stessa. Il secondo prodotto si scioglie nell'acqua fredda dando una soluzione perfettamente limpida di color rosso vivo neutra alle cartine di tornasole. Se la soluzione così ottenuta si riscalda, scompare il color rosso primitivo, si forma in seno ad essa un precipitato bruno ed assume reazione fortemente alcalina. Alle ricerche crioscopiche eseguite il composto $CoCl_3 \, . \, 8C_3H_5NH_2$ si comporta come costituito da quattro ioni. Anche il cobalto come l'allilamina si mostra nel complesso in parte mascherato, poichè mentre dalla soluzione del composto, precipita immediatamente con solfuro di ammonio allo stato di solfuro, non precipita che assai lentamente per azione della soda e della potassa caustica allo stato di idrato. Dunque la formula sua di costituzione, dato che siano esatti i dati analitici, dovrebbe essere la seguente:

$$\left[\begin{array}{ccc} C_3H_5NH_2 & & C_3H_5NH_2 \\ C_3H_5NH_2 & Co & C_3H_5NH_2 \\ C_3H_5NH_2 & & C_3H_5NH_2 \\ C_3H_5NH_2 & & C_3H_5NH_2 \end{array} \right] Cl_3$$

da cui risulterebbe che non è esatto fissare il numero sei come numero massimo delle coordinazioni del cobalto. Troppo azzardato sarebbe tirare una conclusione da questo unico fatto ed emettere una ipotesi qualunque. Successive ricerche ci daranno modo di interpretare opportunamente questo e i fatti prima accennati. Per ora riferendoci alla nostra premessa secondo la quale questi e complessi si formano per effetto di una differenza di potenziale chimico fra le parti reagenti si deduce che tanto maggiore è questa differenza di potenziale, tanto più grande sarà il numero di coordinazione. Di ciò il complesso ultimo descritto sarebbe proprio una conferma.

Condizione essenziale per ottenere buoni risultati si è di partire, non solo da sostanze assolutamente pure, ma sopratutto secche ed esenti anche da traccie di acqua. La presenza di acqua è dannosissima, e se è in discreta quantità, impedisce la formazione del prodotto; se è in piccola quantità si ottengono prodotti impuri per una sostanza attaccaticcia e peciosa, dalla quale non è possibile in alcun modo liberarli.

Occorre alcool assoluto e allilamina pura e secca.

L'alcool assoluto del commercio a 99°,8 non serve e perciò coi soliti metodi, lo ridistilliamo su calce viva, previamente arroventata, raccogliendolo e conservandolo in piccole bottiglie secche.

Tenendo conto del prezzo altissimo, di parecchie centinaia di lire al chilogramma, che costa l'allilamina, questa fu da noi preparata in laboratorio, modificando alquanto il metodo suggerito dai testi ed ottenendo un prodotto puro, relativamente non caro e di rendimento quasi pari al teorico.

Preparazione dell'allilamina. — In un pallone da cm.^{3} 2000 si versano cm.^{3} 1000 di HCl al 25 %$_0$ e gr. 250 allilsenfolo, bollendo a ricadere per parecchie ore, finchè sia scomparso lo strato superiore di allilsenfolo e si abbia una soluzione omogenea di cloridrato di allilamina.

In questo processo reagisce una molecola di acqua, in cui due H sostituiscono il gruppo CSO dell'isosolfocianato di allile, mentre si libera il solfo carbonile COS:

$$C_3H_5NCS + H_2O = C_3H_5NH_2 + COS$$

L'acido cloridrico agisce prima da catalizzatore e poi salifica la base.

In capsula a bagno maria si concentra la soluzione del cloridrato a circa $^1/_2$ del volume primitivo e poi, in pallone, mantenuto raffreddato, e agitato, si aggiunge potassa caustica in pezzetti, finchè tutto l'HCl in eccesso sia salificato e il cloridrato di allilamina decomposto, con liberazione totale della base.

Per la grande quantità di cloruro potassico formatosi, questo per la maggior parte resta indisciolto. Si scalda e si distillano i $^4/_5$ della soluzione. Questa si pone in imbuto a rubinetto e si aggiunge potassa in pezzi, che agisce da disidratante. Quando non se ne scioglie più,

si separa lo strato di allilamina superiore e si distilla frazionatamente su sodio metallico ripetute volte, finchè la distillazione proceda completamente a temperatura costante di circa 54–56°.

N. I = $CoCl_2 . 3C_3H_5NH_2$.

Preparazione e proprietà. — In una bevuta da cm.^{3} seccata alla lampada in corrente di aria calda, si pongono cm.^{3} 7 di soluzione satura in alcool assoluto di $CoCl_2$, seccato in istufa a 140° e cm.^{3} 10 di allilamina secca. Si ha subito forte svolgimento di calore e per raffreddamento cristallizzano in massa aghi rossastri, che trattengono meccanicamente tutto il liquido interposto. Per riscaldamento tutto si scioglie con colorazione azzurra intensa che per raffreddamento passa a rosso vinoso.

Il prodotto è solubile in alcool assoluto, ma non in acqua dalla quale precipita un idrato (?); è deliquescente trasformandosi in pasta peciosa. Non può conservarsi all'aria nè in essicatore, perchè imbrunisce, ossidandosi rapidamente. La velocità di ossidazione e così grande, che in poche ore tutto il prodotto si trasforma. Questo è un inconveniente grave, che crea difficoltà nelle analisi quantitative.

Analisi. — Noi abbiamo determinato *quantitativamente il cloro*, per via gravimetrica come AgCl, e *l'allilamina per differenza,* scaldando a bagno maria.

Si procede estraendo una parte del prodotto appena formato, schiacciando fra carta bibula, e pesando rapidamente.

Determinazione del cloro.

1°) g. 0,2336 di sost. danno g. 0,1654 di AgCl = °/₀ Cl. 23,36
2°) » 0,4252 » » » » 0,2970 » » = °/₀ » 22,94
Calcolato per $CoCl_2 . {}_3C_3H_5NH_2$ - °/₀ °/₀ Cl. 23,43

Determinazione dell'allilamina

La sostanza vien pesata in pesa filtro e questo viene scaldato prima a bagno maria, poi in istufa a 140°, fino a peso costante. Il residuo è verde ed esente da carbone. Dopo questo trattamento g. 0.2174 danno g. 0,0876 di residuo perdendo g. 0,1298

= °/₀ trovato 59,70 } di allilamina
= °/₀ calcolato 57,17 }

N. B. — La perdita superiore al calcolato si deve attribuire a umidità.

Noi crediamo di poter attribuire a questo prodotto la formula $CoCl_2 . 3C_3H_5NH_2$, e di poterlo considerare come un composto per somma, data la facilità con la quale perde l'allilamina, e per il fatto che dà tutte le reazioni del cobalto.

N. II — $CoCl_3 . 8C_3H_5NH_2$

Preparazione. — È questo il composto al quale attribuiamo la maggiore importanza teorica. Si ottiene sottoponendo a corrente di aria secca per alcune ore il prodotto n. 1 mantenuto in sospensione in seno allo stesso liquido da cui si è formato; oppure sottoponendo alla medesima ossidazione la soluzione del n. 1 in alcool assoluto. Più rapidamente si ottiene lo stesso effetto con una corrente di ossigeno secco.

Durante il passaggio dell'ossigeno si deposita il prodotto come polvere rossastra. Alla fine dell'operazione il liquido da rosso vinoso che era diventa rosso vivo e tale si mantiene anche per riscaldamento.

Occorre non insistere nell'ossidazione perchè si formano prodotti secondari (di colore più scuro) si filtra alla pompa e si lava con alcool assoluto, finchè l'alcool di lavaggio passa quasi del tutto scolorito. Si raccoglie in capsula e si conserva in essicatore.

Proprietà. — Polvere Rosso-violetta, idrofuga, costituita da minuti cristalli aghiformi, insolubile in alcool assoluto, solubilissima in acqua che colora in rosso vivo. La soluzione acquosa è neutra alle cartine di tornasole; resiste al riscaldamento moderato sul bagno maria, ma si decompone e precipita (idrato?) per ebolizione assumendo reazione fortemente alcalina. In alcool assoluto non si altera nemmeno per prolungata ebolizione. Con NaOH a freddo precipita l'idrato solo dopo un certo tempo e assai lentamente, più presto per ebolizione; sensibilissima al solfuro di ammonio.

Punto di fusione. — Si decompone senza fondere fra 120° e 140°.

Analisi.

Determinazione del cloro.

Riesce assai bene la determinazione del cloro per via gravimetrica come AgCl. purchè si abbiano determinate avvertenze di tecnica. Se noi, alla soluzione acquosa della sostanza aggiungiamo alcune goccie di acido nitrico, si ottiene un precipitato insolubile in acqua acidulata per acido nitrico. In queste condizioni non si può

aggiungere $AgNO_3$, perchè il precipitato di AgCl che si forma non è purificabile con la lavatura.

Noi abbiamo applicato due metodi entrambi buoni.

1° Si scioglie la sostanza pesata, in acqua fredda, si aggiunge $AgNO_3$ e poi, dopo riscaldamento a bagno maria HNO_3 riscaldando di nuovo lungamente.

2° Si scioglie la sostanza in acqua, si aggiunge HNO_3 e si fa bollire in vaso coperto per alcuni minuti finchè il prodotto che da prima si forma siasi sciolto, allora si aggiunge $AgNO_3$ e si procede secondo il metodo ordinario.

G. 0,0676 di sost. danno g. 0.0464 di AgCl = % di Cl. 16,97
» 0,1964 » » » » 0,1358 » » = % » » 17,10

Col metodo di Carius.

g. 0,0677 di sost. danno g. 0,0476 di AgCl = % di Cl. 17,39
Calcolato per $CoCl_3 . 8C_3HN_5NH_2$ = % di Cl. 17,11

La determinazione del cobalto. — Riesce meno bene perchè si incontrano difficoltà numerose. Il Treadwel consiglia di determinario come solfato e noi abbiamo provato a seguire questo metodo. Ma la presenza dell'allilamina è di ostacolo e bisogna eliminarla per calcinazione. Questa dà un residuo di carbone grafitico che non si riesce a bruciare nè con la fiamma della soffieria nè con ripetute aggiunte di acido solforico e successivo riscaldamento. Alquanto meglio serve tirare a secco parecchie volte con acqua regia prima, e con acido solforico dopo. Così

g. 0,9318 di sost. danno g. 0,0100 di $CoSO_4$ corrispondenti
a Co % 9,66 (trovato)
Co % 9,43 (calcolato)

Altre determinazioni numerose di Co che eseguite, danno un po' più del calcolato, a causa, forse, del carbone grafitico che resta mescolato al $CoSO_4$.

Peso molecolare determinato crioscopicamente:

Peso della sostanza g. 0,13,76
sciolto in acqua g. 30,3600 da un
abbassamento di gradi 0°,06 (trovato)
abbassamento » » 0°,055 (calcolato).

Crediamo dunque che si possa con una certa sicurezza attribuire al composto la formula Co $(C_3H_5NH_2)_3Cl_3$.

Accenneremo infine a due altri composti che ci riserviamo di analizzare in seguito.

N. III. — Uno di essi si ottiene semplicemente aggiungendo acido nitrico e una soluzione acquosa di $CoCl_3 . 3C_3H_5NH_2$. E' di color rosa tendente al rosso, cristallino, leggero, aghiforme, poco solubile in acqua pure pochissimo in alcool assoluto e in acqua acidulata per acido nitrico. Si può trattare con acqua calda a bagno maria ma per ebollizione si decompone. Si purifica lavandolo sul filtro con alcool assoluto.

N. IV. — L'altro composto si ottiene facendo bollire in acqua acida per acido nitrico il composto N. III. Questo allora si scioglie, ma per raffreddamento non riprecipita più. Invece tirando quasi a secco si ottiene un prodotto rosa, pesante di aspetto quasi siliceo, insolubile in tutti i comuni solventi, misto a una sostanza giallastra insolubile in acqua ma solubile in alcool assoluto per mezzo del quale la si può eliminare.

Ci occupiamo tutt'ora dell'argomento.

Istituto di Chimica Farmaceutica - R. Università di Bologna. giugno.

Azione del bromuro di selenio sui bromomagnesio derivati.

Nota II di A. PIERONI e G. BALDUZZI

(Giunta il 28 Giugno 1915)

Nella nota precedente pubblicata da uno di noi in collaborazione del Dott. Coli è esposto un nuovo metodo per l'introduzione del Selenio nelle combinazioni organiche. Esso consiste nel far reagire con etere secco il bromuro di Selenio sui bromo-magnesio alchili; in questa reazione si forma bromuro di magnesio e i selenio derivati alchilici corrispondenti ([1]). Era logico supporre che reagendo il bromuro di selenio coi bromomagnesio derivati della serie alifatica esso

([1]) Gazz. Ch. XLVI II 349.

reagisse anche coi corrispondenti magnesio derivati della serie aromatica. La supposizione è stata confermata dai fatti. Noi abbiamo trattato ora unicamente con bromuro di selenio il bromomagnesiofenile e la M, bromomagnesioanilina ma ci riserviamo di estendere in seguito le nostre ricerche.

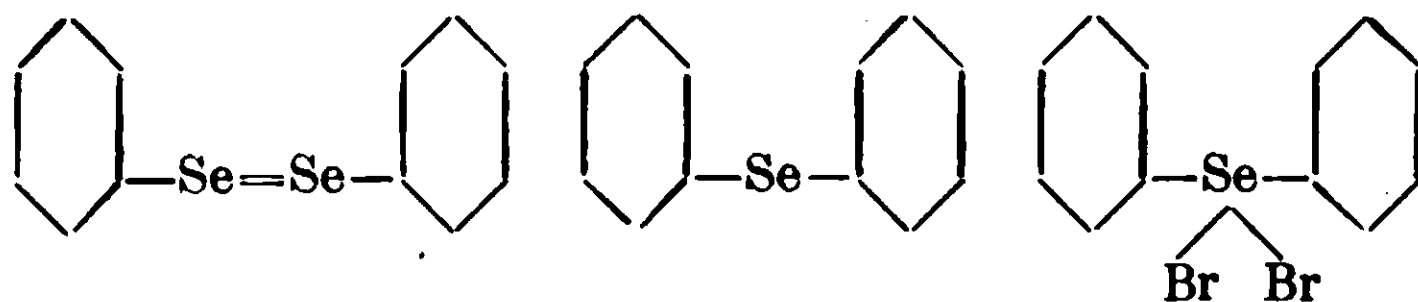
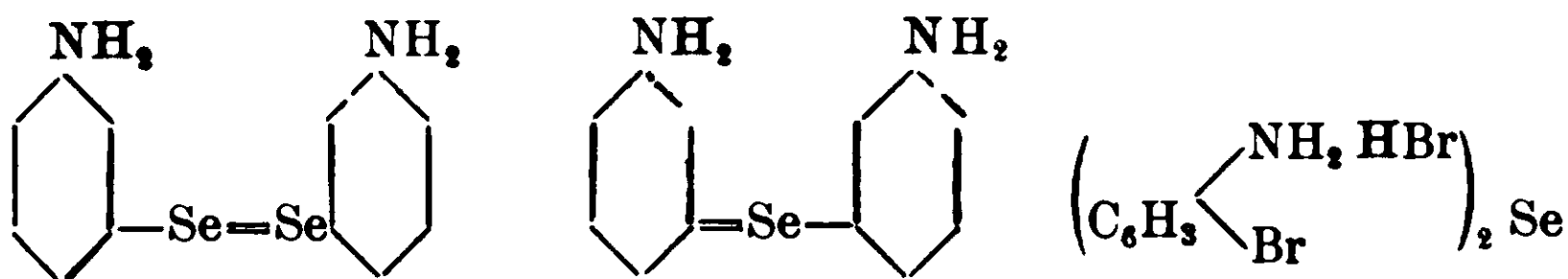
Le combinazioni ottenute sono verosimilmente per il bromomagnesiofenile:

—Se=Se— —Se— —Se—

Br Br

per la m. bromomagnesioanilina:

NH_2 NH_2 NH_2 NH_2

—Se=Se =Se— $\left(C_6H_3\begin{matrix}NH_2\,HBr\\Br\end{matrix}\right)_2 Se$

Il modo di formazione si può interpretare facilmente colle seguenti equazioni:

$$C_6H_6Br + Mg = C_2H_5MgBr$$
$$2C_6H_5MgBr + Se_2Br_2 = 2MgBr + C_6H_5Se = SeC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2\,Se_2 = Se + C_6R_5SeC_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2\,Se + Br_2 = (C_6H_5)_2SeBr_2$$

e analogamente

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix} + Mg = C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\MgBr\end{matrix}$$

NH_2 NH_2

$$2C_6II_4\,NH_2.\,MgBr + Se_2Br_2 = 2\,MgBr + \text{—Se—Se}$$

$$(NH_2C_6H_4)_2Se_2 = Se + NH_2C_6H_4 - Se - C_6H_4NH_2$$

$$(C_6H_4NH_2)_2\,Se + 2Br_2 = 2HBr + C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix}\!\!>Se-C_6H_3\begin{matrix}NH_3\\Br\end{matrix}$$

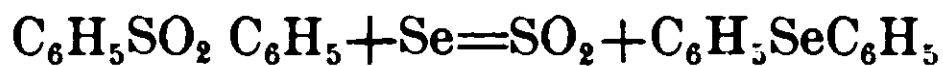
$$\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix}\!\!>C_6H_3-Se-C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\Br\end{matrix} + 2HBr-$$

$$\begin{matrix} HBr.NH_2 \\ Br \end{matrix} \!\!>\! C_6H_3-Se-C_6H_3 \!<\!\! \begin{matrix} NH_2\,HBr \\ Br \end{matrix}$$

dove le reazioni si susseguono nel modo più semplice e regolare. I prodotti della prima serie e cioè il diselenodifenile, il selenodifenile e il derivatobromurato erano già stati ottenuti da R. Krafft e R. E. Lyons [1] scaldando il solfondifenile con selenio:

$$C_6H_5SO_2\,C_6H_5+Se=SO_2+C_6H_5SeC_6H_5$$

e

$$C_6H_5SeC_6H_5 + Se = (C_6H_5)_2\,Se_2$$

Il $(C_6H_5)_2\,SeBr_2$ fu ottenuto dagli stessi Autori trattando in soluzione cloroformica a freddo quantità di Br e di $(C_6H_5)_2Se$ in rapporti stechiometrici. Se invece si opera a caldo si ottiene secondo i succitati Autori, non il dibromoselenodifenile $(C_6H_5)_2SeBr_2$ ma il selenobromofenile $(C_6H_4Br)_2$ Se.

Ci risultano invece come prodotti fino ad oggi sconosciuti quelli ottenuti colla m. bromomagnesioanilina. Abbiamo operato, per questa seconda serie di reazioni, a caldo e pur non avendo isolato la m. diselenodianilina riconosciamo che si debba ammetterne la formazione per analogia a quello che avviene per il diselenodifenile il quale per effetto del riscaldamento libera selenio generando il selenodifenile.

Abbiamo incontrato una certa difficoltà nella preparazione della m. bromomagnesioanilina. Dopo aver riattivato il magnesio scaldandolo in un palloncino secco con un cristallino di iodio è opportuno non effettuare la reazione in etere secco ma scaldare a fiamma diretta magnesio e m. bromoanilina fino a che la reazione è bene avviata, indi aggiungere xilolo secco bollente e scaldare; la reazione non è mai completa, rimane sempre del magnesio per quanto in piccola quantità. Trattata con bromuro di selenio la m. bromomagnesioanilina a caldo dà un olio giallo-bruno di odore disgustoso, purificato per ripetute distillazioni frazionate nel vuoto dà un liquido giallo-chiaro vischioso costituito da m. selenodianilina che in soluzione eterea reagisce energicamente con il bromo svolgendo acido bromidrico e dando un prodotto cristallino che fonde a 115-116°. Per il fatto che lo sviluppo di acido bromidrico in questa reazione

(1) B. 21. 1761.

è abbondante e persistente ed anche per i dati analitici crediamo che la reazione debba essere interpretata nel modo seguente:

$$(C_6H_4NH_2)_2\,Se + 2Br_2 = (BrC_6H_5NH_2.HBr)_2\,Se.$$

Cioè si forma del dibromoidrato della selenodibromodifenilamina. Reazione analoga a quella che avviene se si tratta a caldo il selenodifenile con bromo.

PARTE SPERIMENTALE

Diselenofenile e selenodifenile.

Preparato col solito modo il bromomagnesiobenzolo e cioè gr. 15,7 di bromobenzolo gr. 2,4 di truccioli di magnesio riattivato per riscaldamento con un cristallino di iodio in 50 cc. di etere secco si aggiungono poco per volta raffreddando gr. 16 di bromuro di selenio pure sciolti in 50 cc. di etere secco. A reazione finita si dibatte la miscela eterea così ottenuta in imbuto a rubinetto con acqua fredda leggermente acida per acido solforico. Si ripete detto trattamento fino a quando nel liquido acquoso acido non si riscontra più la presenza di magnesio. Si filtra la soluzione eterea, si distilla l'etere, come residuo rimane un olio giallo-bruno di odore disgustoso. Se si distilla a pressione ordinaria questo olio incomincia sopra ai 200° a decomporsi, si separa selenio, si svolgono vapori contenenti acido selenidrico. La temperatura intanto cresce gradatamento fino circa a 315°, temperatura alla quale distilla un prodotto oleoso giallo-chiaro che tiene disciolte quantità molto sensibili di acido selenidrico. Si purifica sciogliendolo in alcool e precipitandolo dalla soluzione alcoolica con acqua, filtrato e seccato si distilla nel vuoto, si ottiene cosi un olio leggerente paglierino di odore nauseante caratteristico.

All'analisi gr, 0,1722 di sostanza diedero gr. 0.9375 di Se.

Calcolato per $(C_6H_5)_2$ di Se,	Trovato
Se % 33,45	Se % 33.62

Il selenio è stato determinato ossidando la sostanza il tubo chiuso con acido nitrico concentrato a 250-300°, scaldando poi il contenuto del tubo a ricadere con acido cloridrico fino a eliminazione dei dei vapori nitrosi indi precipitando a freddo il selenio dall'acido selenico formatosi con solfito acido di sodio. Se invece il residuo ottenuto dalla evaporazione dell'etere si distilla anzichè a pressione

ordinaria frazionatamente a pressione ridotta, passa fino a circa 160° il selenodifenile poi a 200 — 210° il diselenodifenile che cristallizza sulle parti fredde del collettore. Raccolte e cristallizzate dall'alcool si presenta sotto forma di aghi gialli che fondone a 63°.

Bromoselenodifenile $(C_6H_5)_2$ $SeBr_2$

Trattando una soluzione eterea concentrata di selenodifenile con bromo sciolto in etere in quantità stechiometriche si formano in seno al liquido leggermente colorato in rosso grossi cristalli che raccolti e cristallizzati dall'etere si presentano sotto forma di squame giallo-arancio fondenti a 141-142°.

All'analisi gr. 0,2004 di sostanza diedero gr. 0,1900 di BrAg.

Calcolato per $(C_6H_5)_2$ $SeBr_2$	Trovato
Br °/₀ 40,66	Br °/₀ 40,34

Non abbiamo creduto necessario eseguire altre analisi poichè i tre prodotti ora descritti hanno caratteri identici a quelli che per altra via furono trovati da Krafft e Lyone [1].

Selenodifenilamina $(C_6HNH_4)_2$ Se_2 *m. bromomagnesioanilina.*

Gr. 17 di m. bromoanilina secca si scaldano, agitando continuamente all'ebollizione con gr. 2,4 di magnesio in palloncino da 150 cc. perfettamente chiuso da un tappo attraverso il quale passa un' allunga unita all'estremità superiore ad un tubo a cloruro di calcio. Appena incominciata l'ebollizione si formano dei fiocchetti bianchi poi una massa vischiosa; a questo punto si aggiungono cc. 50 — 80 di xilolo secco e si continua a far bollire sino a che quasi tutto il magnesio è scomparso. Alla m. bromomagnesioanilina così ottenuta si aggiungono a freddo gr. 16 di bromuro di selenio e si scalda all'ebollizione per alcune ore. La miscela si dibatte poi in imbuto a rubinetto con acqua leggermente acida per acido solforico fino a totale scomparsa del magnesio nel liquido di lavaggio. Indi si distilla lo xilolo. Il residuo è costituito da un olio bruno denso. Si scioglie in etere si filtra, si distilla l'etere: il residuo nel vuoto passa fra i 130-150° dando un olio giallo-bruno denso, vischioso

$$(HBrNH_2C_6H_3Br)_2\ Se$$

Data la piccola quantità di prodotto che così si ottiene abbiamo creduto opportuno di trasformarla nella combinazione bromurata,

(1) L. c.

A tale scopo si scioglie il distillato in etere e si aggiunge bromo a piccole porzioni sino a colorazione leggermente e stabilmente rossa del liquido. Alle prime frazioni di bromo si separa un prodotto giallo sporco mentre il liquido si scalda sino all'ebollizione. A reazione finita si ha una soluzione limpida leggermente rossa. Per evaporazione del solvente si ottiene un prodotto bianchiccio cristallizzato in ciuffi di aghi che raccolti e ricristallizzati dell'alcool fondono a 115-116°.

All'analisi:

Gr. 0.2141 di sostanza diedero gr. 0,2728 di AgBr

» 0,1820 » » cc. 7.4 di N a t° 26 B. 761

» 0,1832 » » gr. 0,0245 di Se

Calcolato per $(BrC_6H_3NH_2—HBr)_2$ Se	Trovato
Br °/₀ 541,66	Br °/₀ 34,52
N °/₀ 5,80	N °/₀ 4,77
Sc °/₀ 13,56	Se °/₀ 13,37

Istituto di Chimica Farmaceutica R. Università di Bologna.

Sulle ossime stereoisomere del β-naftil-fenil-chetone.

Nota di PASQUALE POCCIANTI.

(Giunta il 23 Giugno 1915)

In una nota precedente [1] M. Betti ed io abbiamo dimostrata l'esistenza delle due ossime stereoisomere dell' α-naftil-fenil-chetone, l'una fusibile a 127°, l'altra a 161°, delle quali la prima si può trasformare nella seconda; nella presente nota riferisco intorno ad una ricerca sulle ossime del β chetone.

Fino dal 1888 O. Kegel [2] descrive un'ossima di β-naftil-fenil-chetone, ottenuta riscaldando questo a 100-110° con cloridrato di idrossilamina in soluzione alcoolica, ossima che cristallizza in aghi fusibili a 174-176°.

(1) Gazz. Chim. Ital., *45*, I. 372.
(2) Ann. *247*. 181; Ber. *21*. *III*. R. 723 (1888).

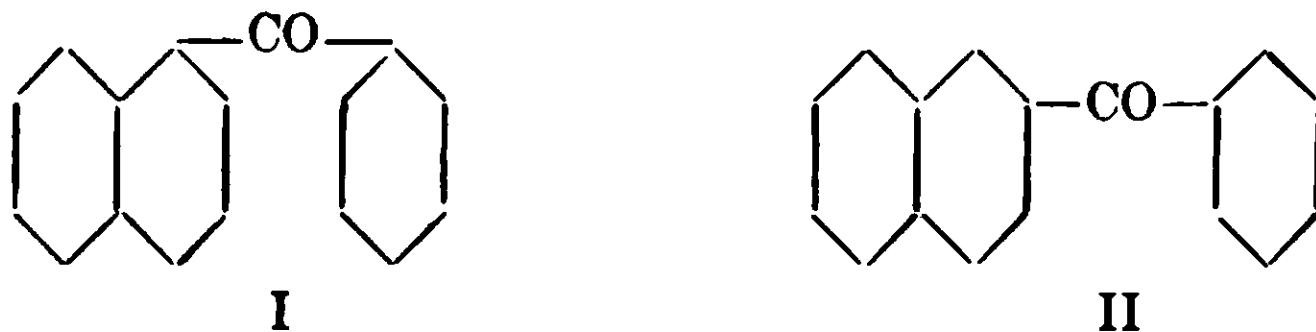
Perrier e Caille ([1]), senza citare Kegel, accennando solo a un tentativo non riuscito di Rousset ([2]), parlano invece di un' ossima ottenuta scaldando per un quarto d'ora a bagno-maria un miscuglio di chetone, cloridrato di idrossilamina e acetato sodico in soluzione acquoso-alcoolica: quest'ossima secondo gli autori si ottiene pura dopo una sola cristallizzazione dall'alcool e allora si presenta in cristalli bianchi, setacei, fusibili a 133°.

Nelle mie ricerche ho potuto stabilire che il β-naftil-fenil-chetone, analogamente al composto α, fornisce due ossime stereoisomere, una delle quali fonde a 157° e l'altra a 174°. Quest'ultima corrisponde all'ossima di Kegel, per quanto nelle condizioni da lui descritte non abbia potuto ottenerla in modo esclusivo, ma sempre mescolata con una piccola quantità dell'altra.

Invece non mi è stato possibile ottenere l'ossima p. f. 133° descritta da Perrier e Caille, nè agendo nelle condizioni da loro indicate nè in altre alquanto modificate. — Ho ottenuto bensì in qualche caso un prodotto che fondeva poco nettamente intorno a 135°, ma che dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool risultava un miscuglio delle due ossime stereoisomere fusibili a 140-145° e di chetone inalterato che fonde a 82°.

In confronto di ciò che avviene per l'α-chetone (I), l'idrossilamina agisce sul β-naftil-fenil-chetone (II) con una facilità molto più grande

—CO— —CO—

I II

ciò che era prevedibile, perchè con l'attacco del gruppo carbonilico in posizione β viene a mancare l'impedimento sterico esercitato dal secondo anello della naftalina ([3]).

Inoltre, nel caso delle ossime ottenute dal β-chetone, la trasformazione di una nell'altra è assai più difficile tantochè non sono riuscito a realizzarla.

([1]) Bull. Soc. Chim. [4], III. 788 (1908).

([2]) Thése de Lyon, 1896.

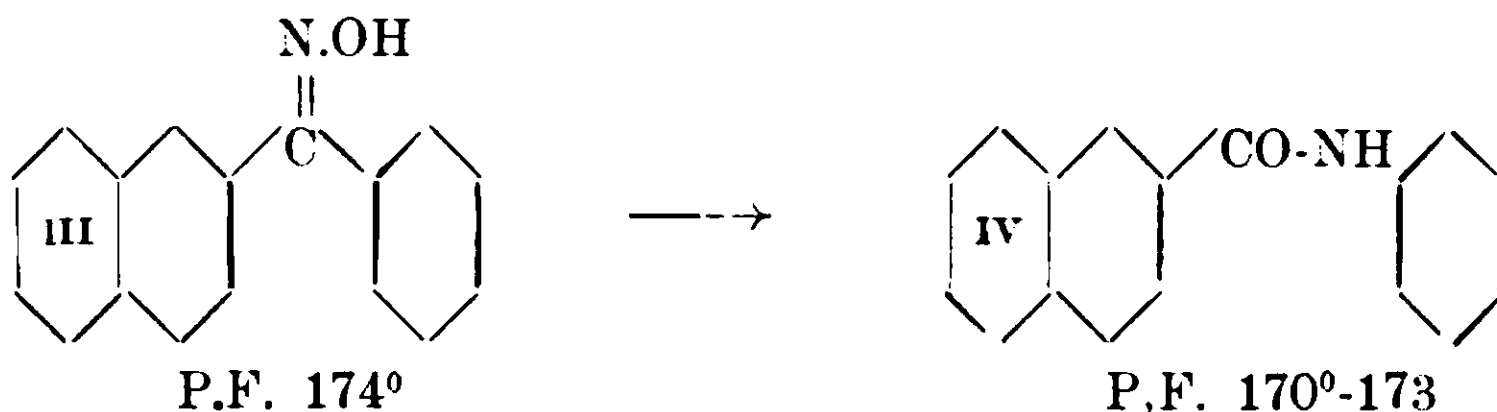
([3]) V. Meyer e Sudborough, Ber. *27*, 1580 (1894); V. Meyer, ibid *28*, 182 (1895).

A conferma di ciò ho ottenuto due derivati benzoilici distinti, mentre la benzoilazione delle ossime dell' α-chetone conduceva ad un unico derivato. Anche con l'isocianato di fenile si ottengono due prodotti di addizione differenti.

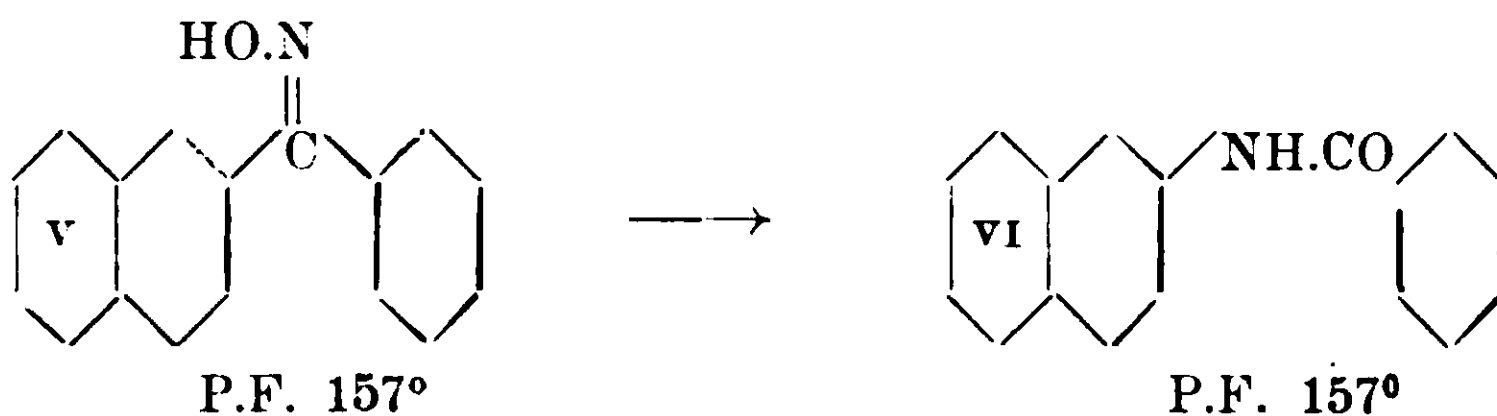
Questa maggiore stabilità delle ossime è probabilmente la causa del fatto che esse non si formano isolate facilmente come le ossime dell α-chetone: infatti in soluzione alcalina si ottiene sempre un miscuglio pressochè a parti uguali delle due; soltanto in soluzione acida si ottiene in prevalenza l'ossima fusibile a 174°.

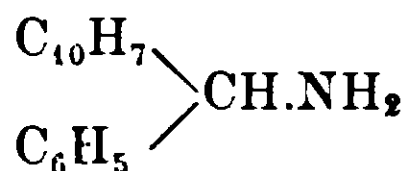
Per stabilire la configurazione delle due ossime sono ricorso alla trasposizione di Beckmann. e poichè l'ossima fusibile a 174°, mediante detta trasposizione, dà origine all'*anilide dell'acido β-naftoico* (IV), risulta per essa la formola III:

N.OH ‖ C — III —→ IV CO-NH

P.F. 174° P,F. 170°-173

mentre all'ossima fusibile a 157°, da cui ho ottenuto la β-*naftalide dell'acido benzoico* (VI), spetta la formola V:

HO.N ‖ C — V —→ VI NH.CO

P.F. 157° P.F. 157°

Infine accenno che per riduzione queste due ossime danno un'amina di cui non si trova menzione nella letteratura e che può chiamarsi *β-naftil-fenil-amino-metano:*

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big> CH.NH_2$$

analogo all' α-naftil-benzil-amina, ottenuta dalle ossime dell'α-chetone.

***

Il *β-naftil-fenil-chetone* che ha servito per le mie ricerche è stato ricavato dalle acque madri etereo-alcooliche da cui fu separato l' α–

chetone nel modo che accennammo nella nota precedente (loc. cit.). Queste acque madri rinchiudono sempre però in notevole quantità il chetone α–. Una prima separazione si può ottenere meccanicamente dopo aver fatto cristallizzare dall'alcool il prodotto greggio: poichè il composto α- cristallizza in prismi massicci e quello β- in lunghi aghi leggeri, agitando il liquido e decantando rapidamente si asporta in gran parte il β-chetone, che rimane sospeso nel solvente.

Una separazione completa si ottiene poi col metodo di Rousset [1] trattando la soluzione benzenica dei chetoni con acido picrico: soltanto quello β- dà un picrato cristallino.

Azione dell'idrossilamina sul β-naftil-feoilchetone.

Facendo agire l'idrossilamina sul β- chetone dietro le precise indicazioni di Perrier e Caille (loc. cit.), ho ottenuto in una prima cristallizzazione un prodotto bianco fondente a 135–140°. Purificato dall'alcool forniva delle rosette bianche, setacee, fusibili a 155–160°, frammiste a degli aghi lunghi, setacei, fusibili in parte a 165–170°, ma completamente solo a 174°.

Dalle acque madri si separava poi una sostanza fondente a 133–135°, che, cristallizzata nuovamente dall'alcool, forniva del chetone inalterato (F. 82°).

Per avere una completa trasformazione del chetone in ossima ho modificato le condizioni descritte da Perrier e Caille impiegando mezza molecola in più di idrossilamina e prolungando il riscaldamento.

A gr. 3 di chetone sciolti in 25 cc. di alcool a 95° si aggiunge una soluzione in 5 cc. di acqua di gr. 1,5 di cloridrato di idrossilamina e gr. 1,7 di acetato sodico, e si scalda a bagno-maria a ricadere per tre quarti d'ora. Il prodotto bianco che cristallizza per raffreddamento e che fonde poco nettamente a 140-145°, si raccoglie e si lava con acqua calda per eliminare il cloruro sodico, e poi si cristallizza da molto alcool: si formano delle rosette bianche, setacee, disposte a corona, insieme a ciuffi di lunghi aghi. Le prime a 140° dànno un liquido torbido che diviene limpido a 160°, i secondi fondono poco nettamente a 165-169°.

[1] Bull. Soc. Chim. [3], 15: 71.

Queste due specie di cristalli, separate meccanicamente per quanto è possibile, si purificano dall'alcool: gli aghi, dopo due o tre sole cristallizzazioni, forniscono dei *ciuffi di lunghi aghi setacei,* che fondono costantemente a 174°. Dalle rosette invece soltanto con ripetute cristallizzazioni dall'alcool, lasciando evaporare molto lentamente il solvente, si arriva ad ottenere un composto che fonde costantemente a 157°, cristallizzato in *piccoli romboedri regolari.*

La mescolanza intima del composto p. f. 174° e di quello p. f. 157° fonde poco nettamente a 140-145°, e risulta così identica al miscuglio primitivo. Con ciò è escluso il dubbio che nelle ripetute cristallizzazioni possa essere avvenuta una trasformazione delle ossime.

Analisi del composto fusibile a 174°.

gr. 0,1020; cc. 4,8 di azoto a 11°,5 e 751 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$: N 5,67 ; Trovato %: N 5,58.

Analisi del composto fusibile a 157°.

g. 0,0886; cc. 4,25 di azoto a 16° e 762 mm.

Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$: N 5,67 ; Trovato % : N 5,68.

Azione dell'idrossilamina in soluzione acida. — Gr. 3 di chetone, sciolti in 15 cc. di alcool, si addizionano di gr. 1,2 di cloridrato di idrossilamina e si scaldano in tubo chiuso a 100-110° per 5-6 ore. Al liquido si aggiunge poi un po' d'acqua e si lascia a sè: si separa un prodotto che fonde intorno a 150-155° e che, dopo due o tre cristallizzazioni dall'alcool fornisce dei ciuffi di aghi leggeri, setacei, fusibili a 173-174°. In queste condizioni, che corrispondono a quelle indicate da Kegel (loc. cit.), si ottiene dunque in prevalenza l'isomero p. f. 174°.

Azione dell'idrossilamina in soluzione alcalina. — A gr. 3 di chetone, sciolti in 15 cc. di alcool, si aggiungono gr. 1,2 di cloridrato d'idrossilamina e cc. 8 di idrato sodico al 20 %, e si scalda in tubo chiuso a 100-110° per 5-6 ore. Il liquido si addiziona poi di poca acqua e si lascia a sè: si ottiene un prodotto bianco che fonde a 135-140°. Questo, lavato con acqua calda, conduce, dopo ripetute e lente cristallizzazioni dall'alcool, al composto fusibile a 157°, mentre le acque madri alcooliche forniscono in quantità quasi uguale il composto fusibile a 174°, che è più solubile in alcool dell'altro.

In soluzione alcalina dunque non si ottiene in prevalenza una delle due ossime.

Trasformazione delle ossime. — Ho tentato di trasformare l'ossima p. f. 157° (presumibilmente la forma meno stabile) nell'isomero p. f. 174°: a tale scopo ho scaldato a b. m. a ricadere per sei o sette ore la soluzione alcoolica dell'ossima acidificata con acido cloridrico diluito: per raffreddamento riottenni però l'ossima p. f. 157° inalterata.

Derivati benzolici delle due ossime.

Come per la benzoilazione delle ossime dell'α-chetone, anche per queste mi sono servito del metodo di Schotteu-Baumann.

Derivato dell'ossima fusibile a 174°. — E' pochissimo solubile in alcool anche bollente. Perciò si purifica facendolo cristallizzare dal benzolo: si ottengono dei piccoli prismetti lucenti che fondono a 168°.

Analisi: gr. 0 2224; cc. 7,7 di azoto a 15,8° e 759,5^{mm}

Calcolato per $C_{24}H_{17}O_2N$: N 3.99; Trovato %: N 4,08.

Derivato dell'ossima fusibile a 157°. -- E' pochissimo solubile in etere e nell'alcool freddo, un po' più nell'alcool bollente da cui cristallizza sotto forma di piccoli aghetti lucenti che fondono a 172°. E' invece molto solubile nel benzolo.

Analisi: gr. 0.0891; cc. 3,15 di azoto a 17° e 754,5^{mm}

Calcolato per $C_{24}H_{17}O_2N$: N 3,99; Trovato %: N 4,12.

Da questi due derivati, fusibili l'uno a 168° e l'altro a 172°, si riottengono, per saponificazione con soda caustica diluita, le corrispondenti ossime fusibili rispettivamente a 174° e a 157°.

Carbanilidi delle due ossime.

Derivato dell'ossima fusibile a 174°. — A gr. 0,5 di ossima si aggiunge circa 1,5 cc. di isocianato di fenile in una provetta che si chiude alla lampada. Il liquido rimane incoloro, ma si forma presto un precipitato bianco che non si ridiscioglie scaldando per qualche ora a bagno-maria a 70-80°. Dopo due giorni si raccoglie il precipitato filtrando rapidamente e lavandolo con ligroina. Il composto (che si ottiene con rendimento teorico) è insolubile in alcool a freddo e a caldo: è invece molto solubile nel benzolo da cui si separa come polvere cristallina: fonde a 192°.

Analisi: gr. 0,1165; cc. 7,4 di azoto a 14°,4 e 760^{mm}

Calcolato per $C_{24}H_{18}N_2O_2$: N 7,65; Trovato %: N 7,54.

Derivato dell'ossima fusibile a 157°. — Si fanno reagire, nelle condizioni indicate per il derivato precedente, gr. 0,5 di ossima e cc. 1,5 di isocianato di fenile. Il liquido ingiallisce e dopo circa un giorno depone un prodotto giallognolo che si ridiscioglie scaldando a bagno-maria a 70-80°; si continua a scaldare per qualche ora. Dopo due giorni si raccoglie il precipitato e si lava con ligroina.

Il composto (formatosi anche qui con rendimento teorico) è poco solubile in alcool freddo ma abbastanza nell'alcool bollente, da cui si depone in ciuffetti di bei cristalli aciculari, incolori, fusibili a 160°.

Analisi: gr. 0,1025; cc. 6,55 di azoto a 14°,8 e 758^{mm}

Calcolato per $C_{24}H_{18}N_2O_2$: N 7,65; Trovato %: N 7,56.

Il miscuglio di questi due prodotti d'addizione fonde a 183° circa e coincide col prodotto ottenuto dal miscuglio delle ossime che fonde verso 181°.

Trasposizione di Beckmamn.

Ossima fusibile a 174°. — La trasposizione è stata ottenuta sbattendo la soluzione eterea diluita dell'ossima con pentacloruro di fosforo. Dopo aver lasciato a sè un giorno si decanta la soluzione eterea, si sbatte con acqua ghiacciata, si asciuga su potassa caustica e si distilla il solvente.

Rimane un prodotto bianco sporco che ha odore di carbilamina, quest'ultima dovuta probabilmente al fatto che la trasposizione dell'ossima avviene per una piccola parte anche in altra maniera [1]. Il composto si purifica dall'alcool e si ottiene in ciuffetti di aghi setacei, leggeri, fusibili a 172-173°, all'incirca come la sostanza madre; il loro miscuglio però fonde verso i 140°.

Questo composto per fusione con soda caustica si decompone dando gocce di anilina.

Per tali ragioni esso corrisponde all'*anilide dell'acido β-naftolico* descritta da Vieth [2] con punto di fusione a 170°.

Ossima fusibile a 157°. — Anche per questa la trasposizione è stata ottenuta con pentacloruro di fosforo in soluzione eterea diluita. Durante il tempo che si lascia a sè, il pentacloruro si scioglie completamente. Dopo aver operato nel solito modo e distillato il solvente,

(1) Werner e Piguet. Ber. *37*, 4295 (1905).
(2) Ann. *180*, 323.

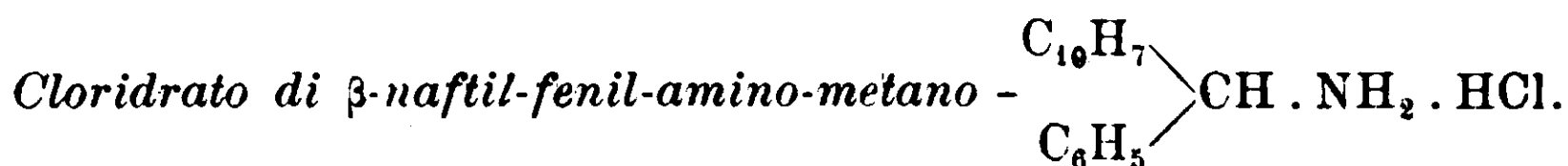
cristallizzano dei cubetti giallastri: questi, purificati dall'alcool bollente, forniscono degli aghettini bianchi, sottilissimi, che formano come batufoletti di bambagia e fusibili a 157-158°; mentre il loro miscuglio con l'ossima da cui provengono fonde a 130-135°.

Per fusione con idrato sodico distillano delle goccie oleose che dànno le reazioni caratteristiche della β-naftilamina.

Inoltre la soluzione alcoolica calda ha odore di etere benzoico.

Da tutto ciò risulta che il composto ottenuto è la *β-naftalide dell'acido benzoico* descritta da Klopsch [1] con punto di fusione a 157°.

Riduzione delle ossime.

Cloridrato di β-naftil-fenil-amino-metano - $\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH \,.\, NH_2 \,.\, HCl$.

La riduzione delle ossime del β-chetone conduce, (come si è trovato per quelle dell'α-chetone) ad un unico prodotto, ma avviene con maggiore difficoltà: infatti diversi tentativi fatti con zinco e acido cloridrico *a freddo* lasciarono inalterata l'ossima. La riduzione si può avere invece quasi completa nelle condizioni seguenti:

A gr. 1 di ossima sciolti in 50 cc. di alcool si aggiungono in varie riprese gr. 0,6 di polvere di zinco (di Kahlbaum) e cc. 10 di acido cloridrico al 16 %, e si scalda a bagno-maria a ricadere finchè lo zinco non si è disciolto, il che richiede circa ventiquattro ore.

Dopo si versa in una capsula, si aggiunge un po' d'acqua e si fa evaporare a bagno-maria la maggior parte del solvente: col raffreddamento si depone una sostanza bianca, insolubile in etere, solubile in alcool a caldo. Per cristallizzazione dall'alcool bollente e successivo lavaggio con etere si ottengono delle rosette bianche che fondono con decomposizione a 265-270°.

Analisi: gr. 0,2450; $AgNO_3$ n/10 consumato cc. 9,25.

Calc. per $C_{17}H_{15}N . HCl$: Cl 13,17; Trov. %: Cl 13,38.

Il composto trattato con soluzione di idrato sodico diviene pastoso e fornisce una sostanza semioleosa, di proprietà basiche, molto solubile in etere, e che lasciata all'aria indurisce perchè assorbe anidride carbonica.

Se nella soluzione eterea di questa sostanza basica, asciugata su solfato sodico anidro, si fa arrivare una corrente di acido clori-

(1) Ber. *18*, 1585 (1885).

drico secco, si ottiene subito un precipitato bianco, che risulta identico al cloridrato descritto.

Acetato. — Aggiungendo alla soluzione eterea suddetta qualche goccia di acido acetico glaciale e lasciando lentamente evaporare il solvente, si ottengono dopo qualche tempo degli aghi bianchi, setacei, disposti a ciuffi, che purificati dall'alcool acquoso fondono a 127°.

Analisi: gr. 0,0884; CO_2 gr. 0,2516; H_2O gr. 0,0514.

Calc. per $C_{17}H_{15}N.C_2H_4O_2$: C 77,81; H 6,49.

Trov. %: C 77,62; H 6,46.

In modo analogo con acido nitrico si ottiene un composto fusibile a 210° con decomposizione, poco solubile in acqua fredda, solubile in acqua bollente.

Derivato benzoilico. — Partendo dal cloridrato ottenuto nella riduzione delle ossime ho preparato il derivato benzoilico della base, operando col metodo di Schotten-Baumann. Si ottiene un composto solubile in alcool a caldo, poco a freddo: purificato dall'alcool bollente cristallizza in piccoli aghetti che fondono a 182°.

Analisi: gr. 0,0802; CO_2 gr. 0,2508; H_2O gr. 0,0410.

Calc. per $C_{24}H_{19}ON$: C 85,46; H 5,64.

Trov. %: C 85,29; H 5,68.

Decomposizione delle ossime.

E' noto che Angeli e Alessandri [1] hanno osservato che certe ossime *per azione del calore* si decompongono sviluppando azoto e ammoniaca.

Ho eseguito un saggio per vedere se anche queste ossime possono decomporsi in tal modo, ma riscaldandole al di sopra del punto di fusione anneriscono senza dar luogo al minimo sviluppo gassoso.

Esse invece subiscono la *decomposizione spontanea* [2]: infatti qualche campione di ossima pura lasciato per diverso tempo in un tubetto chiuso con tappo di sughero si è trasformato, con sviluppo di vapori nitrosi, in una sostanza giallo-rossastra, semioleosa.

[1] Rend. Acc. Lincei, voi. XXII (1913), 1° sem., fasc. 11, pag. 735.
[2] A. F. Holleman, Ree. trav. chim. Pays Bas, *13*, 429; Chem. Yahresber. *47*, 1638 (1894).

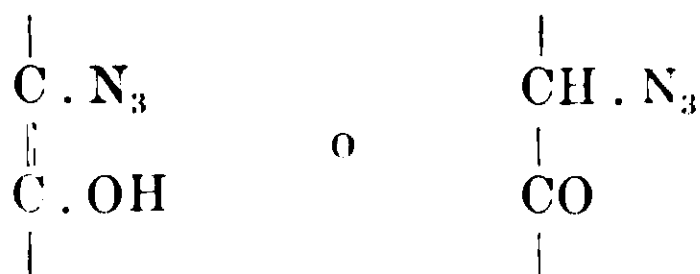
Firenze — Laboratorio di Chimica Generale del R. Istituto di Studi Superiori.

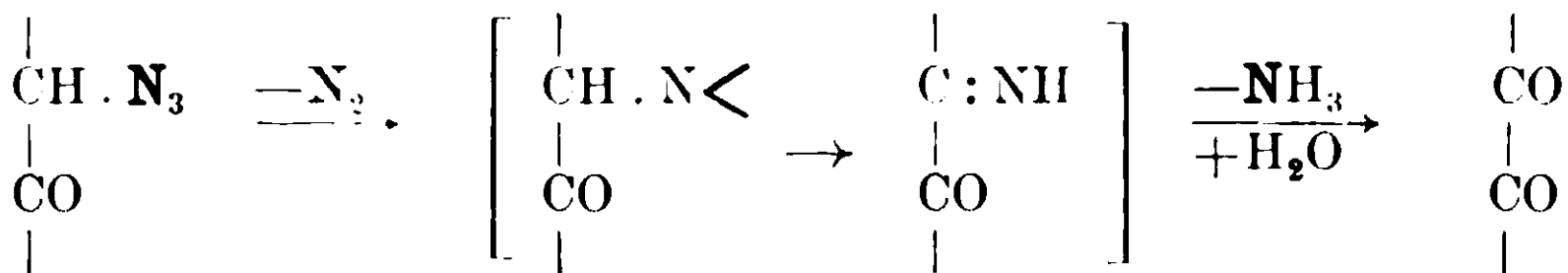
Sul triazoidrochinone

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ

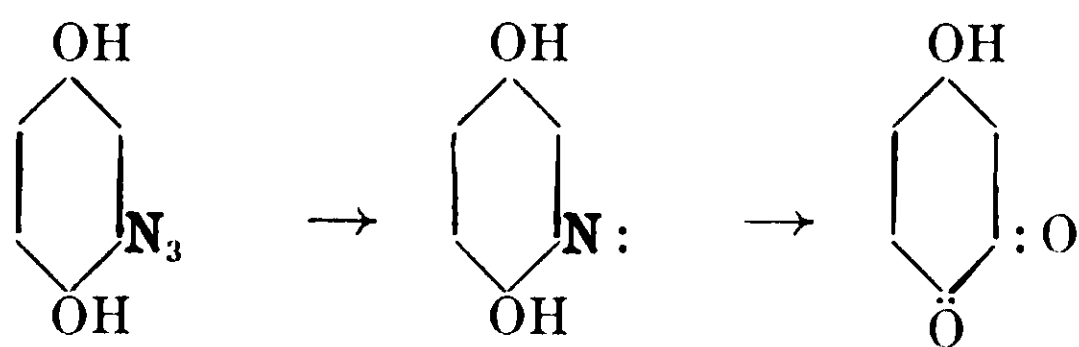
(Giunta il 18 giugno 1915).

La diazoimmide ed il parabenzochinone in soluzione benzolica forniscono come prodotto finale di reazione un corpo esplosivo, il quale è stato da me assieme ad E. Calderaro descritto in una Nota a questa precedente come triazoidrochinone [1]: e ciò per analogia col cloroidrochinone che, nelle stesse condizioni di esperienza da noi allora eseguite, si forma da chinone ed acido cloridrico. Le esperienze che ora descrivo ne confermano la formula. Il gruppo triazo contenuto nella sostanza non si elimina se non in quantità minimali sotto forma di acido azotidrico. Esso invece si decompone gradualmente per azione degli acidi e degli alcali, anche se molto diluiti, nel seguente modo: due atomi di azoto si sviluppano allo stato elementare e l'altro atomo in seguito si elimina in forma di ammoniaca. Una tale decomposizione avviene con sostanze le quali contengono il seguente aggruppamento:

$$\begin{array}{c} | \\ C.N_3 \\ \| \\ C.OH \\ | \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} | \\ CH.N_3 \\ | \\ CO \\ | \end{array}$$

in cui i due atomi di carbonio possono far parte o d'una catena aperta o di un anello

$$\begin{array}{c} | \\ CH.N_3 \\ | \\ CO \\ | \end{array} \xrightarrow{-N_2} \left[\begin{array}{c} | \\ CH.N< \\ | \\ CO \\ | \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} | \\ C:NH \\ | \\ CO \\ | \end{array} \right] \xrightarrow[+H_2O]{-NH_3} \begin{array}{c} | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \end{array}$$

Ricordo, ad esempio, la formazione di azoto, ammoniaca ed acido glicolico, dall'acido triazoacetico per azione degli alcali [2] e l'analoga decomposizione che subisce l'azide della canfora, la quale con gli alcali fornisce il dichetone corrispondente [3].

[1] Gazzetta Chimica, 1915, parte II, pag. 307.
[2] Forster, Journal Chem. Soc. 93, 72; 1908.
[3] Forster e Fierg, Journal Chem. Soc 87. 832: 1905.

Con la graduale demolizione del gruppo triazo nell'azide dell'idrochinone, in azoto ed ammoniaca, si dovrebbe ottenere un ossiortochinone:

Quest'ultimo prodotto di decomposizione non si riesce ad isolare, in accordo con l'instabilità degli orto-chinoni, specialmente nei derivati ossidrilati (1). Si ottiene una sostanza rossa, priva di azoto, che sublima in lunghi aghi, la quale non è stata studiata.

Sali.

Il triazoidrochinone separa l'argento da una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento. Dà un precipitato giallo con acetato di piombo e rosso coi sali di mercurio Caratteristici per il loro colore azzurro intenso sono i sali di sodio e di potassio. Il sale di sodio si ottiene aggiungendo ad una soluzione alcoolica della sostanza (una molecola) la quantità calcolata (due molecole) di etilato sodico. Le due soluzioni debbono essere molto diluite per evitare che la sostanza, molto sensibile all'azione degli alcali, si decomponga con sviluppo di azoto. La prima goccia della soluzione di etilato sodico produce nel liquido alcoolico contenente l'azide una bella colorazione rosso ciliegia che passa al violaceo e poi al verde ed al bleu per ulteriore aggiunta del reattivo. Contemporaneamente comincia a separarsi il sale sodico colorato in azzurro. Per ottenere la completa precipitazione del sale, si aggiunge etere al liquido alcoolico e dopo un lungo riposo si raccoglie il sale, il quale, seccato all'aria, ha dato i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,1776 di sostanza fornirono gr. 0,1058 di Na_2SO_4.
» 0,2052 » » » 0,1210 » »

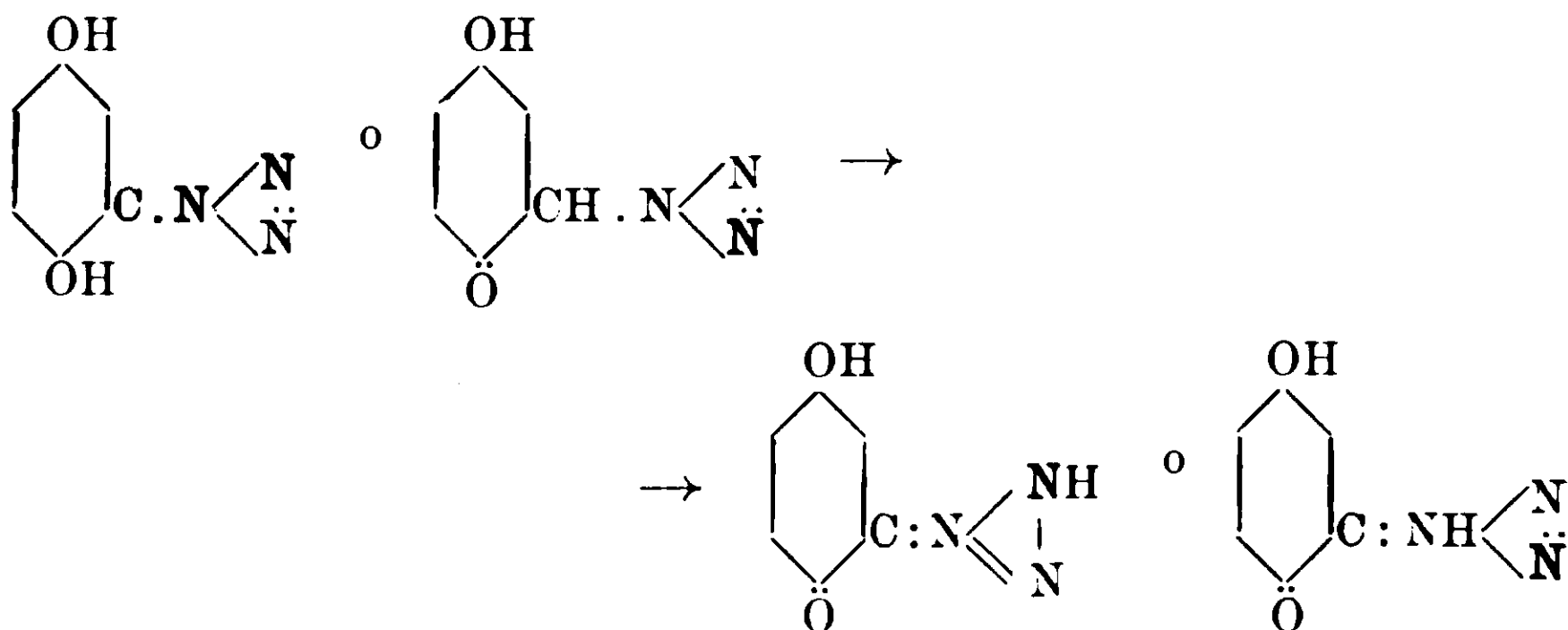
Calc. per $C_6H_3O_2N_3Na_2 . C_2H_6O$		Trovato	
Na %	19	19,30	18,96

Non è improbabile che i sali alcalini del triazoidrochinone, *così fortemente colorati,* abbiano una costituzione diversa della sostanza

(1) **Perkin e Steven Journal Chem. Soc. 89, 806; 196, ottennero la purpuro gallina da un ossiortobenzochinone.**

di partenza e che l'atomo di metallo, per quella peculiare tendenza a salificare l'aggruppamento più acido, sia legato all'azoto. Con questa interpretazione l'alcali provocherebbe la seguente transposizione atomica:

$$\mathrm{HO\cdot C_6H_4 \cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}} \quad \text{o} \quad \mathrm{HO\cdot C_6H_4(=\ddot{O}) CH . N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}} \rightarrow$$

$$\rightarrow \mathrm{HO\cdot C_6H_4(=\ddot{O}) C:N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}} \quad \text{o} \quad \mathrm{HO\cdot C_6H_4(=\ddot{O}) C:NH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}}$$

che Forster e Fierz ([1]) ammettono per la p-ossidiazobenzolimide.

Che una tale migrazione dell'idrogeno dall'atomo di carbonio all'azoto possa aver luogo per effetto degli alcali in sostanze con analogo aggruppamento, lo provano le interessanti ricerche di Hantzsch e Lehmann ([2]). I quali hanno sperimentalmente dimostrato che l'etere diazoacetico forma sali che provengono dalla forma tautomerica (iso):

$$\mathrm{COOC_2H_5 . CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\ddot{N}}} \rightarrow \mathrm{COOC_2H_5 . C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}}$$

Azione degli alcali.

Come è stato detto al principio di questa nota l'azide con gli alcali sviluppa azoto ed ammoniaca.

Ho determinato quantitativamente l'azoto che si sviluppa dalla sostanza pesandone una data quantità in un palloncino posto in comunicazione con un azotometro e vuotato dall'aria con una corrente di anidride carbonica. L'azide è stata poi decomposta con una soluzione alcoolica d'idrato potassico, la quale si fece lentamente gocciolare per mezzo di un imbuto a rubinetto già adattato al palloncino.

([1]) Journ. Chem. Soc. 91; 855; 1907.
([2]) Berichte 34, 2506; 1901.

Gr. 0,1693 di sostanza svilupparono cc. 25,2 di N a 18° e 761mm·
Gr. 0,1447 » » » 21,8 » 17° » 759mm

Calcolato per $C_6H_5O_2N_3$	Trovato	
$^2/_3$ N % 18,54	17,10	17,35

Se la stessa operazione si eseguisce su quantità maggiore di sostanza in palloncino aperto e si fa bollire il liquido alcoolico contenente l'azide ed alcalino per idrato potassico, fino a che non si sviluppa più ammoniaca, gli acidi precipitano una sostanza brunastra dalla quale per sublimazione si ottiene un corpo privo di azoto in piccoli cristalli rosso-granato, fondente sopra 300°.

Composto di addizione con l'anilina.

Una parte di triazoidrochinone e due parti di anilina si riscaldano in soluzione alcoolica a leggero calore a b. m. fino a tanto che il liquido non imbrunisce fortemente. Il che richiede circa un quarto d'ora. Con l'aggiunta di acqua si separa il prodotto della reazione allo stato cristallino.

Dal benzolo cristallizza in minuti aghi i quali si decompongono a 125°. La sostanza si ossida lentamente all'aria. Anche le soluzioni alcooliche col tempo imbruniscono. L'analisi corrisponde ad un composto di addizione formato da una molecola di azide e due di anilina.

Calc. per $C_6H_5O_2N_3.2C_6H_5NH_2$: N % 20,89; Trovato: N % 20.48.

Acetil-derivato.

Per azione dell'anidride acetica sopra il triazoidrochinone si ottiene il diacetiltriazoidrochinone.

Si scioglie una parte di sostanza in quattro parti di anidride acetica e la soluzione, aggiunta di un po' di acetato sodico fuso, si riscalda a b. m. per circa 10-20 minuti. Dal liquido colorato in bruno si sviluppa durante il riscaldamento un poco di azoto. Per un riscaldamento più a lungo l'acqua precipita la nuova sostanza sotto forma di olio che solo dopo lungo riposo, e non sempre, si riesce a cristallizzare. Purificata dall'alcool assoluto la sostanza si presenta in aghi bianchi che fondono fra 115-120° e si decompongono intorno ai 140°.

Gr. 0,2105 svilupparono cc. 31,9 di N a 14° e 757mm.

Calc. per $C_6H_3O_2N_3(C_2H_3O)_2$: N % 17,87; Trovato: N % 17,65.

Per la determinazione quantitativa del numero dei gruppi acetilici furono fatti bollire a ricadere per un'ora gr. 0,8496 di sostanza con una soluzione acquosa-alcoolica d'idrato potassico. Indi si acidifica il liquido e si sottopone alla distillazione. Il distillato richiese cm^3 10,20 di una soluzione $^1/_{10}$ n. di KOH, corrispondente a gr. 0,612 di acido acetico.

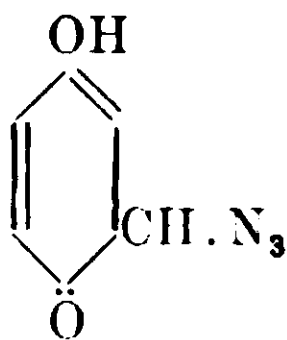
Calcolato: acido acetico $^0/_0$ 51,06; Trovato: 52,11.

L'acido acetico distillato contiene piccole quantità di acido azotidrico che hanno lievemente influenzata la percentuale analitica.

La sostanza è stabile all'acqua, anche all'ebollizione, a differenza dell'azide la quale si decompone facilmente. Con gli alcali si saponifica e sviluppa contemporaneamente azoto. E' discretamente solubile nel cloroformio, poco nell'etere e nel benzolo, ancora meno nella ligroina. E' poco sensibile alla luce diffusa e si arrossa quasi subito alla luce diretta del sole.

Azione del diazometano.

Per dimostrare la presenza dei due ossidrili, già rivelate dai risultati avuti con l'anidride acetica, si è fatto reagire sul triazoidrochinone il diazometano, come unico reattivo che conduce allo scopo, non essendo possibile l'impiego di altri metodi, per la facile decomponibilità della sostanza. In questa reazione il diazometano ha reagito in due modi: eterificando cioè i due ossidrili ed addizionandosi integralmente per due molecole ad una molecola di triazoidrochinone. Quest'ultima reazione, per quanto è a mia conoscenza, non trova riscontro alcuno nella letteratura; dappoichè in nessun caso il diazometano, ed i diazoidrocarburi grassi in generale, si condensano integralmente per dare origine ad anelli eterociclici con atomi di carbonio del nucleo benzolico. Solamente l'etere diazoacetico è capace di addizionarsi, ma con sviluppo di azoto al benzolo, allo xilolo ecc. alle rispettive temperature d'ebollizione [1]. L'addizione di due molecole di diazometano ad una molecola di triazoidrochinone rivela in quest'ultima sostanza la presenza di due doppi legami etilenici, sui quali, com'è noto, reagiscono con grande facilità i diazoidrocarburi grassi. La formula la quale è in accordo co' risultati sperimentali ottenuti, sarebbe quindi la semi-chetonica:

[1] Curtius e Buchner. Berichte 18, 2377; 1885 e seguenti; Buchner e Delbrück. Ann. d. Chem. 358, 1; 1907.

la quale si presta a interpretare il meccanismo di reazione del diazometano. E, di fatti, con le due coppie di atomi di carbonio a legame etilenico si condenserebbero rispettivamente, nel solito modo, due molecole di diazometano, mentre l'ossidrile verrebbe eterificato da un'altra molecola di reattivo. In seguito poi, per semplice oscillazione dell'atomo d'idrogeno libero, il nuovo composto assumerebbe la forma tautomera ossidrilica che il diazometano direttamente eterificherebbe. Questa ultima interpretazione non è del tutto arbitraria, quando si ricordi che, fra quante sostanze contengono l'aggruppamento chetometilenico, non ve n'è alcuna la quale, eterificata col diazometano, fornisca eteri col metile attaccato all'atomo di carbonio. La floroglucina ([1]), per esempio, l'etere acetacetico ([2]) il fenilpirazolone ([3]) reagiscono solamente con questo reattivo nella forma enolica.

Ad una soluzione eterea di diazometano preparato da 10 cc. di nitrosometiluretano e raffreddata esternamente con ghiaccio, si aggiunge a piccolissime porzioni un grammo di triazoidrochinone. La reazione in principio procede molto vivacemente. Dopo aggiunta la sostanza si lascia il liquido etereo in riposo per qualche ora sino a che sia cessato completamente il lento sviluppo di azoto. Indi s'evapora il solvente, si dissecca su lastra porosa il residuo, il quale viene cristallizzato dall'alcool acquoso. Per lento raffreddamento si ottengono lunghi aghi prismatici che fondono a 92°. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,1696 di sostanza fornirono cc. 55,6 di N a 18° e 760^{mm}.

Gr. 0,0881 » » » 28,1 » 16° e 757^{mm}.

Calc. per $C_8H_9O_2N_3 . 2CH_2N_2$	Trovato	
N % 37,26	37,25	36,73

Gr. 0,3293 col metodo di Zeisel diedero gr. 0,5718 di AgI corrispondente a gr. 0,0755 di $-OCH_3-$.

Calc. per 2 $-OCH_3$ % 23,57; Trovato 22,92.

([1]) Buchner e Nierenstein. Zentralblatt, 1906, 1; 553.
([2]) Pechmann Berichte 28, 1626; 1895.
([3]) » » »

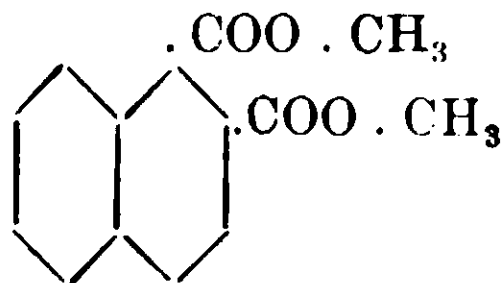
1-2 Naftindandione.

Nota di F. NOTO.

(Giunta il 18 Giugno 1915).

L'etere ftalico si condensa con etere acetico in presenza di sodio dando il dichetoidindrene [1], mentre l'etere etilico dell'acido perinaftalico non reagisce [2]. Questa differenza di comportamento dei due eteri non è dovuta al fatto che i due composti hanno un nucleo differente, del benzene il primo, della naftalina il secondo, ma alla posizione dei due derivati bisostituiti, posizione 1–2 del benzene nel primo caso e peri della naftalina nel secondo. Ed infatti l'etere dimetilico dell'acido 1-2 naftalindicarbonico si condensa con etere acetico e sodio dando l'1-3 naftindandione che ha un comportamento molto simile al dichetoidindrone.

Etere metilico dell'acido 1-2 naftalindicarbonico.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} .COO\,.\,CH_3 \\ .COO\,.\,CH_3 \end{cases}$$

L'acido 1-2 naftalindicarbonico è stato ottenuto seguendo le indicazioni date da Cleve [3] e precisamente per saponificazione dell' 1-2 dicianonaftalina ottenuta per distillazione secca del sale sodico dell'acido 1-2 cloronaftalinsolfonico con ferrocianuro potassico disidratato. Il rendimento è molto scarso. Sbattendo l'acido 1-2 naftalindicarbonico in soluzione potassica con solfato di metile e mantenendo il liquido costantemente alcalino si separa con buon rendimento, l'etere dimetilico. Questo è solubilissimo in etere, in alcool etilico e metilico, pochissimo in etere di petrolio. Cristallizza dall'alcool metilico in cristalli grossi, trasparenti, incolori che fondono a 80°. Da gr. 0,1696 di sostanza si ebbero g. 0,4260 di anidride carbonica e gr. 0,0786 di acqua.

[1] Vislicenus, Annalen, 246-353.

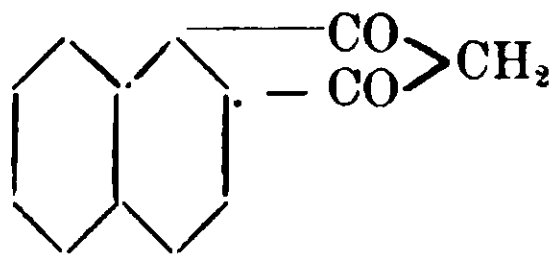
[2] Errera, Gazz. Ch. Ital., XLI, P. I. 190.

[3] Cleve, Berich. 24, II, 3472 e segg. Berich. 25, II 2476.

Ed in cento parti.

Calcolato per $C_{14}H_{12}O_4$: C 68,85; H 4,91.
Trovato: C 68,45; H 5,14.

1-2 *Naftindandione.*

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > CH_2$$

L'anidride dell'acido perinaftalico scaldata con cloruro di zinco fuso ed etere malonico si condensa dando l'ossichetoperinaftindene [1] mentre l'anidride dell'acido 1-2 naftalindicarbonico scaldata con cloruro di zinco ed etere malonico si decompone dando delle resine. Le due anidridi quindi hanno un diverso comportamento, come diverso l'hanno anche gli eteri dei due acidi: ed infatti l'etere dietilperinaftalico non reagisce con sodio ed etere acetico mentre l' etere dell'acido 1-2 naftalindicarbonico si condensa dando l' 1-2 naftindandione.

In un pallone si introducono gr. 12 dell'etere dimetilico, gr. 25 di etere acetico e gr. 4 di sodio in fili sottili e si scalda a bagnomaria. Il miscuglio dapprima si colora in giallo, comincia tosto una reazione molto vivace, la massa si rigonfia con sviluppo di gas e di liquidi volatili. Dopo circa un'ora l'emissione di gas è cessata. la massa si rapprende assumendo un intenso colorito giallo aranciato. Si filtra e si lava abbondantemente con etere. Nella condensazione dell'etere ftalico con etere acetico Vislicenus ottenne l' etere sodiodichetoidindrencarbonico, in questo caso io ho ottenuto il sale sodico dell' 1-2 naftindandione giacchè l'etere che si forma in un primo tempo si saponifica con molta facilità durante il processo di condensazione. Il sale sodico che è facilmente solubile in acqua, cristallizza dall'alcool con una molecola di alcool di cristallizzazione e contiene un atomo di sodio:

gr. 0, 2450 di sostanza diedero gr. 0,0656 di Na_2SO_4 ed in cento parti:
Calcolato per $C_{15}H_{13}O_3Na$ ($C_{13}H_7O_2Na + C_2H_5OH$) Na %; 8,71 Trovato 8,64.

Il sale sodico viene sciolto in acqua calda ed il liquido si precipita per aggiunta di acido solforico diluito. Si separa così una so-

(1) Errera, loco citato.

stanza la quale cristallizza dall'alcool in sottilissimi lunghi aghi splendenti che fondono a 180°, è solubile in acido acetico, alcool amilico, pochissimo in benzolo ed in etere. Si scioglie molto facilmente nelle basi assumendo un colore rosso, da queste soluzioni precipita inalterata per aggiunta di un acido.

I risultati dell'analisi conducono alla formola $C_{12}H_8O_2$.

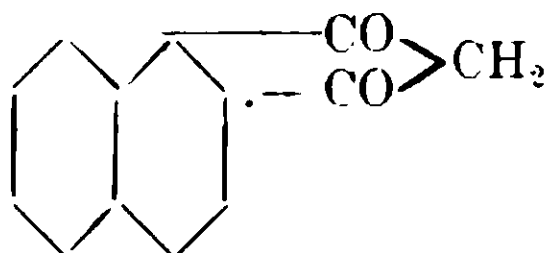
Da gr. 0,2142 di sostanza si ebbero gr. 0,6216 di anidride carbonica e gr. 0,0879 di acqua.

Da gr. 0,1428 di sostanza si ebbero gr. 0,4160 di anidride carbonica e gr. 0,0531 di acqua.

Calcolato per $C_{13}H_8O_2$: C 79,59; H 4,08.

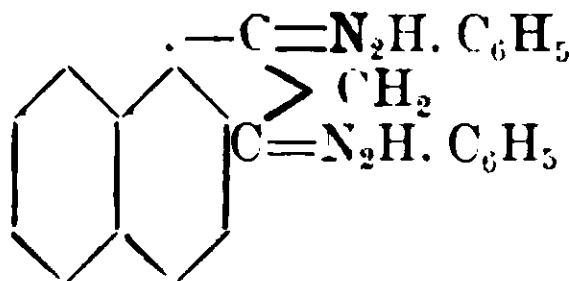
Trovato: C 79,13 79,41; H 4,54 4,13.

Al suddetto composto devesi attribuire la formula seguente:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -CO \\ -CO \end{matrix} > CH_2$$

La presenza dei due gruppi chetonici è dimostrata dal fatto che con fenilidrazina da un bisidrazone, e del gruppo CH_2 perchè si combina con aldeide benzoica molecola per molecola.

Scaldando l'1 2 naftindandione con soda alcolica si separa una sostanza verde che è pochissimo solubile in acqua e bollita con una soluzione diluita di acido cloridrico dà un prodotto giallo verdastro che fonde a circa 300°: sarà probabilmente il prodotto di condensazione di due molecole dell' 1-2 naftindandione meno una molecola d'acqua. Per la poca quantità della sostanza non si potè procedere all'analisi.

Azione della fenilidrazina sull' 1-2-naftindandione.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} -C=N_2H.\,C_6H_5 \\ \\ C=N_2H.\,C_6H_5 \end{matrix} > CH_2$$

Grammi 1-2 naftindandione furono disciolti in alcool ed alla soluzione ancora calda aggiunsi grammi due di fenilidrazina. Scaldai a leggero calore, tosto si cominciano a separare degli aghi gialloaranciati. Dopo circa mezz'ora la reazione è finita, la sostanza si

filtra, si lava abbondantemente con alcool e si cristallizza dall'acido acetico.

Cristallizza in piccoli aghi giallo-aranciati splendenti che fondono a 220° con decomposizione. La sostanza è poco solubile in alcool, poco ancora nel benzolo, è insolubile in acqua e nelle basi.

Da gr. 0,2066 di sostanza si ebbero gr. 0,6030 di anidride carbonica e gr. 0,0998 di acqua.

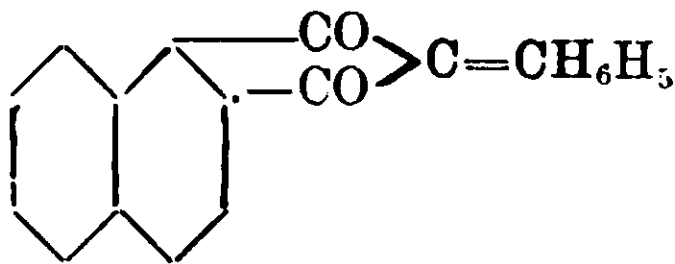
Da gr. 0.1414 di sostanza si ebbero cc. 18,4 di azoto alla pressione di 760 ed a 22°.

In cento parti:

Calcolato per $C_{25}H_{20}N_4$: C 79,78; H 5,31; N. 14,89.

Trovato: C 79.57; H 5,36; N 14,74.

Condensazione dell' 1-2 naftindandione con aldeide benzoica.

$$\begin{matrix}-CO \\ -CO\end{matrix}\!>\!C=CH_6H_5$$

Mettendo a bollire a ricadere gr. due di 1-2 naftindandione sciolto in gr. 40 di alcool con gr. 3 di aldeide benzoica ed una goccia di piridina, mentre la soluzione entra in ebollizione si va separando una polvere gialla cha aumenta sempre col riscaldamento. Dopo circa un'ora la reazione è finita, si lascia raffreddare e si filtra. Il residuo rimasto sul filtro si lava bene con alcool e si cristallizza dall'acido acetico. Cristallizza in piccoli aghi giallo-limone che fondono a 190°, è insolubile in acqua, solubile in benzolo, xilolo. Con alcali diluiti a caldo si scinde nei suoi componenti, la soluzione si va colorando in rosso e tramanda odore di mandorle amare.

Da gr. 0,1825 di sostanza si ebbero gr. 0,5642 di anidride carbonica e gr. 0,0715 di acqua ed in cento parti.

Calcolato per $C_{20}H_{12}O_2$; C 84,50; H 4.22. Trovato: C 84,27; H 4,35.

Azione del Solfato di metile su l'1-2 naftindandione.

Allo scopo di preparare un derivato metilico analogo a quello ottenuto dal Vislicenus per il dichetoidindrene [1] ho messo a scaldare a 110° in tubo chiuso gr. 2 di sale sodico dell'1-2 naftindanione con gr. 4 di alcool metilico e gr. 1,50 di ioduro di metile. Il pro-

[1] Vislicenus — Annalen. 252, 82.

dotto a quella temperatura non subì alterazioni, allora fu scaldato a 125° per due ore e si colorì in rosso intenso. Il residuo venne diluito con acqua ed estratto con etere, svaporata la soluzione eterea si depositò una sostanza molle resinosa.

Ho tentato allora di far agire il solfato di metile sull'1-2 naftindandione in soluzione di potassa diluita sbattendo la massa e mantenendo la soluzione costantemente alcalina. Si separa cosi una sostanza giallo-scuro a granellini misti a piccole quantità di sostanza verde la quale è forse un prodotto di condensazione dell'1-2 naftindandione. La sostanza ben lavata con acqua cristallizza dall'alcool in cristalli duri di colore giallo-rossastro; è insolubile in acqua, si scioglie facilmente in alcool metilico, benzolo, etere di petrolio, fonde a 118°; è insolubile anche negli alcali e bolliti con potassa alcolica si decompone dando delle resine.

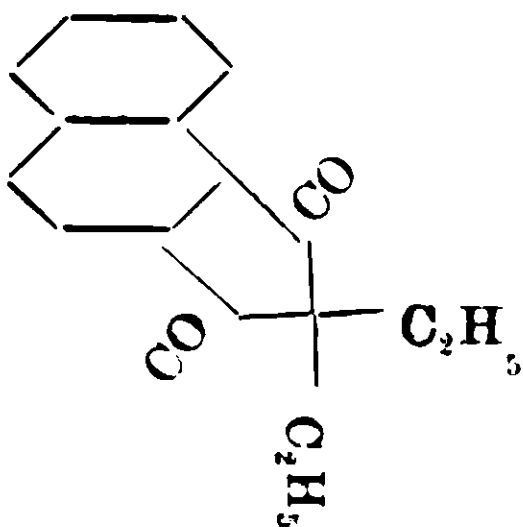
Da gr. 0,1243 di sostanza si ebbero gr. 0,3634 d'anidride carbonica e gr. 0,0560 d'acqua ed in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_{10}O_2$: C 80,00; H 4,76; Trovato: C 79,73; H 5,00.

Il fatto che la sostanza è insolubile in potassa, mi fa ritenere che la sua costituzione non può essere uguale a quella del β-metil-α-γ-dichetoidindrene giacchè quest'ultimo è solubile negli alcali.

Per la poca quantità della sostanza ottenuta non si potè accertare la formula di costituzione con altre esperienze.

Ho fatto agire nelle stesse condizioni il solfato di metile sul dichetoidindrene, si separa in questo caso una sostanza gialla che si scioglie, se la soluzione è fortemente alcalina, con colorazione rossa che dà al violetto. La sostanza gialla fonde a 206°, trattasi del prodotto di condensazione di due molecole di dichetoidindrene meno una molecola d'acqua.

CO CO C_2H_5 C_2H_5

Un derivato dietilico dell' 1-2 naftindandione di questa formula è stato ottenuto da Freund [1] per condensazione del cloruro dietilmalonile colla naftalina.

[1] Freund, Ann. 373-299 (1910).

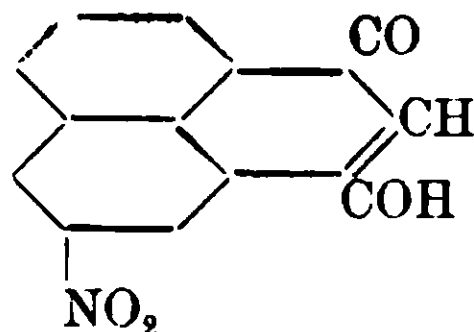
Istituto Chimico della R. Università di Palermo. Giugno 1915.

Sul 3-nitro-ossichetoperinaftindene.

Nota di E. CALDERARO.

(Giunta il 18 Luglio 1915).

3-*nitro-ossichetoperinaftindene.*

CO
CH
COH
NO_2

L'anidride 3–nitronaftalica, preparata secondo le indicazioni di Graebe [1], reagisce facilmente con l'etere malonico per dar luogo alla formazione del 3-nitro-ossichetoperinaftindene.

In una bevuta munita di semplice tubo ascendente come refrigerante, si introducono gr. 50 di anidride nitronaftalica, gr. 50 di cloruro di zinco fuso, gr. 90 di etere malonico e si riscalda a bagno ad olio, Verso i 160° incomincia la reazione, il miscuglio si colora dapprima in rosso–vivo, poi in rosso-bruno e rigonfia molto. Si continua il riscaldamento ad una temperatura compresa tra i 175–180° per circa tre ore, indi si lascia raffreddare. La massa solida ottenuta si lava abbondantemente con acqua dopo averla triturata in mortaio, indi si tratta a leggero calore con una soluzione di carbonato di sodio che la scioglie in massima parte e lascia indietro un residuo nero. Il liquido alcalino, colorato in rosso intenso, acidificato con acido cloridrico, lascia depositare un precipitato gelatinoso rosso–bruno. Si fa bollire per alcuni minuti il miscuglio, con che il precipitato diventa fioccoso e si filtra, levando con acqua calda.

La nuova sostanza si purifica cristallizzandola dall'acido acetico nel quale si scioglie pochissimo anche a caldo e dal quale si separa, dopo raffreddamento, sotto forma di aghetti minutissimi, lucenti, di color giallo-arancio.

L'analisi diede i seguenti risultati che conducono alla formula $C_{13}H_7O_4N$.

I Da gr. 0,1260 di sostanza si ebbero g. 0,2973 di anidride carbonica e gr. 0,0381 di acqua.

(1) Graebe, Ann. 327, 84.

II Da gr. 0.2120 di sostanza si ebbero gr. 0, 4995 di anidride carbonica e gr. 0,0060 di acqua.

III Da gr. 0,2026 di sostanza si svilupparono cc. 10 di azoto alla temp. di 17° e alla pressione ridotta a 0° di 754 mm.

E' in cento parti :

	Trovato			Calcolato per $C_{13}H_7O_4N$
	I	II	III	
C	64,35	64,25	--	64,73
H	3,35	3,46	—	2,90
N	—	—	5,65	5,80

La sostanza è insolubile nel benzolo, nello xilolo, pochissimo solubile nell'acqua. nell'alcool, un po' meglio nell'acido acetico bollente. Si scioglie nell'acido solforico concentrato colorandolo in rosso. Si discioglie con grandissima facilità, già a freddo, nelle basi e nei carbonati alcalini dando soluzioni intensamente colorate in rosso. Riscaldata in tubo capillare fino a 300° annerisce senza fondere.

Sale sodico $C_{13}H_6O_4N$ Na, — Al nitro-ossichetoperinaftindene sospeso in acqua, si aggiunge tanto carbonato sodico puro fino a che sia passato tutto in soluzione, si filtra e si svapora a b. m il liquido alcalino fina a secchezza. Si estrae indi il residuo con alcool assoluto bollente che scioglie il sale sodico del nitro-ossichetoperinaftindene e lascia indietro il carbonato sodico in eccesso. Se si svapora a b. m. la soluzione alcoolica fino a secchezza, si deposita il sale sodico puro sotto forma di croste cristalline rosso-brune.

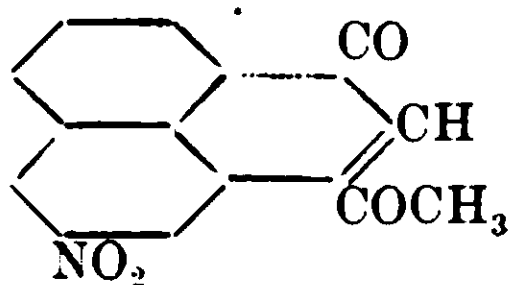
Grammi 0,2014 del sale seccato a 120° diedero per calcinazione con acido solforico gr. 0,0556 di solfato di sodio.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{13}H_6O_4N$ Na: Na 8,74; Trovato: Na 8,88.

Questo sale è solubilissimo tanto nell'alcool quanto nell'acqua. Esso dà precipitati insolubili nell'acqua con i sali dei metalli pesanti.

Etere metilico.

CO
CH
$COCH_3$
NO_2

Mentre l'ossichetoperinaftindene si eterifica con grande facilità col metodo di Fischer, il nitro-ossichetoperinaftindene non dà con questo

metodo gli eteri corrispondenti. E ciò va, certamente, d'accordo col fatto che mentre si viene a eterificare direttamente l'acido naftalico, per l'acido nitronaftalico bisogna ricorrere al suo sale di argento e l'ioduro alcoolico ([1]).

L'etere metilico si può preparare sbattendo il nitro-ossichetoperinaftindene in soluzione alcalina con solfato di metile, Però questa reazione va lentamente e non dà un buon rendimento; il miglior modo di preparazione consiste nel riscaldare a ricadere a b. m. per circa due ore il sale di argento del nitro-ossichetoperinaftindene con un eccesso di ioduro di metile. Dopo questo tempo si distilla completamente a b. m. l'ioduro alcoolico e il residuo si estrae con acido acetico bollente che scioglie l'etere e lascia indietro l'ioduro di argento. Concentrata la soluzione acetica a piccolo volume, si deposita l'etere che viene ricristallizzato dallo xilolo; si ottengono così dei cristalli sotta forma di globuli gialli, che ricominciano a fondere a 230° ma non diventano completamente scorrevoli che verso i 245°, fondendo senza decomposizione in un liquido bruno.

Da gr. 0,2287 di sostanza si ebbero gr. 0,5487 di anidride carbonica e gr. 0,0802 di acqua.

Da gr. 0,2630 ci sostanza si svilupparono cc. 12,4 di azoto alla temp. di 17° e alla pressione ridotta a 0° di 744 mm.

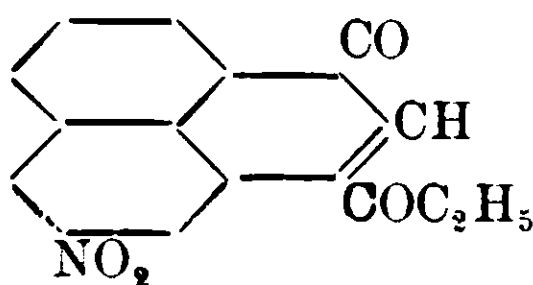
E in cento parti:

Calcolato per $C_{14}H_9O_4N$: C 65,88; H 3,53; N 5,49

Trovato: C 65,43; H 3,98; N 5,35

La sostanza è insolubile nelle basi; si scioglie poco nell'alcool, meglio nel benzolo e nello xilolo, meglio ancora nell'acido acetico. Si saponifica facilmente, non con potassa alcoolica, ma con acido cloridrico in tubo chiuso e ridà il nitro-ossichetoperinaftindene.

Etere etilico.

CO
>CH
COC_2H_5
NO_2

Fu preparato nello stesso modo dell'etere metilico, cioè facendo bollire il sale di argento del nitro-ossichetoperinaftindene con eccesso

([1]) Graebe, Ann. 327, 84.

di ioduro di etile, distillando poi quest'ultimo ed estraendo il residuo ripetute volte con xilolo bollente. Questo, concentrato a piccolo volume, deposita l'etere che viene ricristallizzato dal benzolo; esso si presenta sotto forma di croste cristalline molto dure di color rosso-bruno intenso. Fonde, senza decomposizione, a 195-197° in un liquido bruno vischioso.

Da gr. 0,2040 di sostanza si ebbero gr. 0,4992 di anidride carbonica e gr. 0,0825 di acqua.

Da gr, 0,2580 di sostanza si svilupparono cc. 12 di azoto alla temp. di 17° e alla pressione ridotta a 0° di 756 mm.

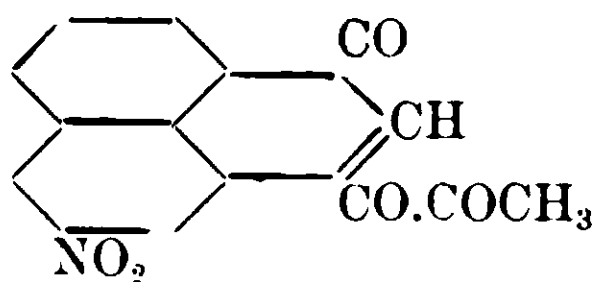
E in cento parti:

Calcolato per $C_{15}H_{11}O_4N$: C 66,91; H 4,08; **N** 5,20.

Trovato: C 66,73; H 4,49; **N** 5,36.

La sostanza è poco solubile nell'alcool, di più nel benzolo e nello xilolo, molto solubile nell'acido acetico, è insolubile nelle basi.

Acetilderivato.

CO
CH
$CO.COCH_3$
NO_2

Se si fa bollire a ricadere la sostanza con un eccesso di anidride acetica, avviene quasi subito la soluzione: si continua a riscaldare ancora per circa un'ora. Dopo raffreddamento si tratta la soluzione acetica con soluzione diluita di carbonato sodico fino ad eliminazione completa dell'anidride acetica; si separa, in tal modo, una polvere gialla che, asciugata, si cristallizza più volte dal benzolo dal quale si ottiene sotto forma di globuli, duri, di color giallo-bruno. Fonde a 194–195° senza decomposizione.

Da gr. 0,2223 di sostanza si ebbero gr. 0,5162 di anidride carbonica e gr. 0,0721 di acqua.

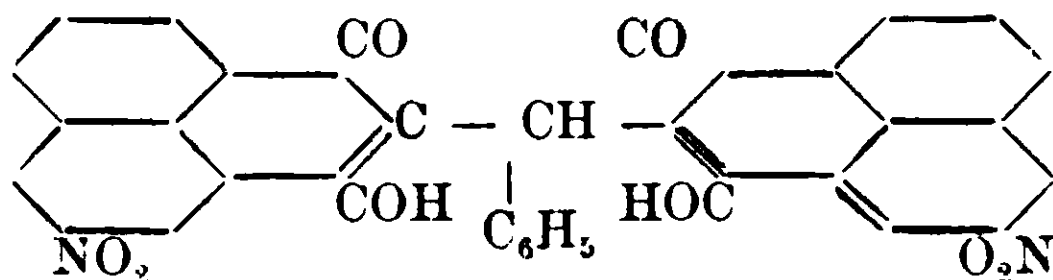
Da gr. 0,2738 di sostanza si formarono cc. 11 di azoto alla temp. di 13° e alla pressione ridotta a 0° di 756 mm.

Calcolato per $C_{15}H_9O_5N$: C 63,60; H 3,18; N 4,94.

Trovato: C 63,32: **H** 3,60; N 4,70.

L'acetilderivato è quasi insolubile nell'alcool, poco solubile nel benzolo e nell'acido acetico, meglio nello xilolo; è insolubile nelle basi.

Condensazione del 3-nitro-ossichetoperinaftindene coll'aldeide benzoica.

CO CO
C — CH —
COH C_6H_5 HOC
NO_2 O_2N

Si fanno bollire a ricadere per circa due ore gr. 2 di sostanza ben polverizzata, gr. 5 di aldeide benzoica, gocce 2 di piridina e gr, 25 di alcool. La nuova sostanza formatasi, si filtra, si lava con alcool, si asciuga e si cristallizza dal benzolo dal quale si ottiene sotto forma di cristalli minutissimi leggeri, di color rosso-vivo.

All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,1915 di sostanza diedero gr. 0,4893 di anidride carbonica e gr. 0,0602 di acqua.

Gr. 0,2538 di sostanza svilupparono cc. 9,8 di azoto alla temp. di 11° e alla pressione ridotta a 0° di 766 mm.

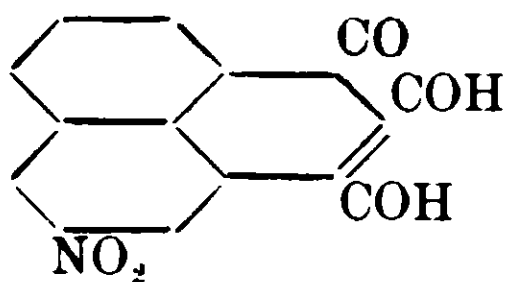
E in cento parti:

Calcolato per $C_{33}H_{18}O_8N_2$: C 69,47; H 3,15; N 4,91.

Trovato: C 69,68; H 3,49; N 4,52.

La sostanza fonde a 275-276° decomponendosi. È insolubile nell'acqua, quasi insolubile nell'alcool, poco solubile nel benzolo e nell'acido acetico, molto di più nello xilolo. Si scioglie pochissimo nelle soluzioni acquose delle basi, si scioglie invece facilmente nelle soluzioni alcooliche delle basi dando liquidi fortemente colorati in rosso.

3-nitro-diossichetoperinaftindene.

CO
COH
COH
NO_2

L'azione della fenilidrazina sia in soluzione acetica che in soluzione alcoolica sul nitro-ossichetoperinaftindene non dà luogo, come nel caso dell'ossichetoperinatiftindene [1], alla formazione dell'amino derivato, ma si ottiene direttamente il diossiderivato.

Grammi 5 di nitro-ossichetoperinaftindene ben polverizzato, cc. 50 di alcool, cc. 18 di fenilidrazina si riscaldano a ricadere per circa

(1) Errera, Gazz. chim. 44, (1914).

tre ore. Si lascia quindi in riposo per qualche tempo, si filtra e si lava con alcool fino a che questo passi quasi incolore. Il prodotto che così si ottiene è una polvere bruna di difficile purificazione. Il miglior modo è di estrarre parecchie volte questo prodotto con xilolo bollente che ne scioglie solo poco e lascia indietro in maggior parte un residuo bruno-nero.

Se si concentra la soluzione a piccolo volume, si depositano per raffreddamento dei fiocchi leggerissimi di color rosso-vivo. Il rendimento è assai scarso. Della sostanza bruna non mi sono occupato per per la sua difficile purificazione data la quasi insolubilità nei solventi ordinari. Non è improbabile però che si tratti di un prodotto di condensazione tra una molecola dell'amino composto, formatosi in un primo tempo' e una molecola di nitro-ossichetoperinaftindene come analogamente avviene nei derivati dell'ossichetoperinaftindene.

Il 3-nitro-diossichetoperinaftindene si può avere molto più puro per riduzione del nitrotrichetone. Si discioglie l'idrato del 3-nitroperinaftindantrione in acqua calda addizionata di due o tre gocce di acido acetico e vi si fa gorgogliare una corrente di idrogeno solforato. Immediatamente s'incomincia a depositare una sostanza rossa che va man mano aumentando. Dopo un certo tempo si filtra, si lava abbondantemente con acqua, si asciuga e si cristallizza dallo xilolo; si ottengono così dei fiocchi leggeri, di color rosso-vivo che sono identici a quelli ottenuti per azione della fenilidrazina sul nitro-ossichetoperinaftindene

Da gr. 0,1820 di sostanza si ebbero gr. 0,4058 di anidride carbonica e gr. 0,0493 di acqua.

Da gr. 0,2000 di sostanza si formarono cc. 10 di azoto alla temp. di 24° e alla pressione ridotta a 0° di 758 mm.

E in cento parti :

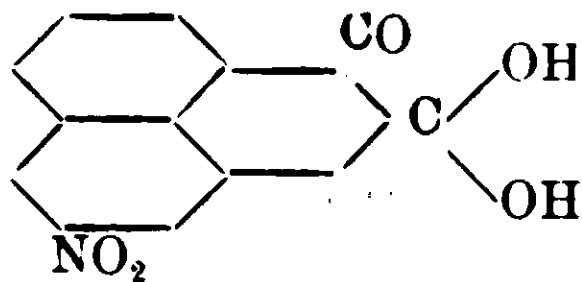
Calcolato per $C_{13}H_7O_5N$: C 60,70 ; H 2,72 ; N 5,44.

Trovato : C 60,80 ; H 3,00 ; N 5,58.

La sostanza è insolubile nell'acqua, pochissimo solubile nel benzolo e nell'alcool, meglio nello xilolo, meglio ancora nell'acido acetico. Fonde a 265-266° decomponendosi. Il nitro-diossichetoperinaftindene, si scioglie negli idrati alcalini diluiti con colorazione rosso-violetta che passa poi all'azzurro se si continua ad aggiungere idrato. La sostanza riduce la soluzione ammoniacale di nitrato di argento

e si discioglie a caldo nell'acqua di bromo dando luogo al nitrotrichetone.

Idrato del 3-nitro perinaftindantrione.

CO
OH
C
OH
NO_2

Il prodotto grezzo ottenuto per azione della fenilidrazina si tratta a caldo con acqua di bromo dove si scioglie solo in parte; si fa bollire poi fino a scacciare l'eccesso di bromo e si filtra bollente. Dopo raffreddamento e lungo riposo si depositano dalla soluzione acquosa degli aghi color giallo-ranciati, che poi vengono ricristallizzati dall'acqua addizionata di poche gocce di acido acetico. Poichè si parte da un prodotto molto impuro, il rendimento è scarso: partendo da 10 gr, di nitro-ossichetoperinaftindene si finisce per ottenere circa gr. 3,3 di idrato di trichetone. La nuova sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2187 di sostanza diedero gr. 0,4569 di anidride carbonica e gr. 0,0570 di acqua.

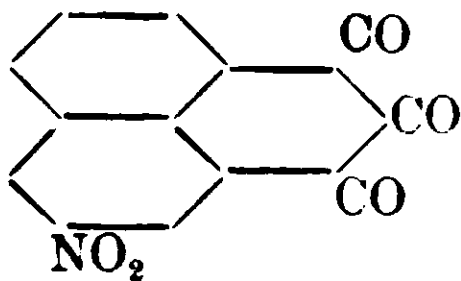
Gr. 0,2352 di sostanza svilupparono cc. 10,6 di azoto alla temp. d 24° e alla pressione ridotta a 0° di 760 mm.

Gr. 0.6032 di sostanza perdettero a 125° gr. 0,0405 di acqua.

E in cento parti:

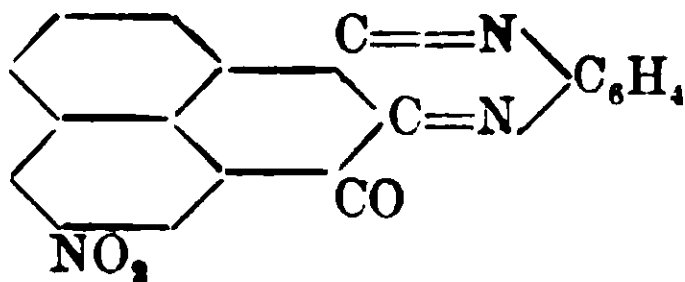
Calcolato per $C_{13}H_7O_6N$: C 57,14; H 2,56; N 5,12: H_2O 6,58.
Trovato: C 56,97; H 2,89; N 5,05; H_2O 6,71.

L' idrato del trichetone, riscaldato a temperatura superiore ai 100° perde l'acqua e si trasforma nel trichetone anidro di color rosso-bruno, cioè:

CO
CO
CO
NO_2

Il nitrotrichetone anidro fonde a 172-173° decomponendosi. La soluzione acquosa del trichetone tinge in azzurro la carta e riduce, come l' idrato del trichetoidrindene, la soluzione ammoniacale del nitrato di argento. L'idrato si scioglie poco nel benzolo, meglio nello

xilolo e facilmente nell'acido acetico e nell'alcool; da quest'ultimo si deposita certamente sotto forma di alcoolato.

Fenazina del 3-nitro-perinaftindantrione

C==N, C=N, C_6H_4, CO, NO_2

Se a grammo uno di idrato del nitrotrichetone sciolto a caldo nella minore quantità possibile di alcool addizionato di poche gocce di acido acetico si aggiunge gr. 0,50 di ortofenilendiammina, si forma subito un abbondante precipitato cristallino-giallo. Si lascia in riposo per qualche tempo, si filtra e si cristallizza dal benzolo; si ottengono così dei minuti aghi gialli, leggeri che fondono a 276-277° senza decomposizione.

Gr. 0,2120 di sostanza diedero gr. 0,5399 di anidride carbonica a gr. 0,0536 di acqua.

Gr. 0.1722 di sostanza sviluppano cc. 19,8 di azoto alla temp. di 24° e alla pressione ridotta a 0° di 758 mm.

E in cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_9O_3N_3$: C 69.72; H 2,75; N 12,84.

Trovato: C 69,45; H 2,80; N 12,85.

La sostanza si scioglie poco nell'alcool, meglio nel benzolo, meglio ancora nell'acido acetico.

Palermo. Istituto chimico della R. Università, Giugno 1915.

Azione della luce sul dibenzoilstirolo

Nota di E. OLIVERI-MANDALÀ

(Giunta il 18 giugno 1915)

Per chiarire la funzione carbonilica dei due atomi di ossigeno nel dibenzoilstirolo, messa in dubbio da Japp e Tingle [1] e da Ida Smedey [2], assieme a E. Calderaro, l'anno scorso avevo intrapreso alcune esperienze sul comportamento di queste sostanze rispetto al-

(1) Journ. Chem. Soc. 71: 1138.
(2) » » » 95: 218.

l'idrossilamina. la fenilidrazina e la semicarbazide [1]. Allo scopo poi di ottenere e studiare l'altro isomero geometrico s'era esposta alla luce una soluzione benzolica di dibenzoilstirolo, il quale, dopo pochi giorni d'insolazione ci fornì una sostanza fondente a 118°, della stessa composizione centesimale di quella di partenza e che da noi fu ritenuta come il lattone dell'acido trifenil-crotonico, dallo stesso Japp ottenuto per riscaldamento a 300° del dibenzoilstirolo, col quale è isomero. Nè ci venne allora alcun dubbio sull'identità del corpo da noi ottenuto, perchè l'unica isomeria possibile è la geometrica e l'altro preteso isomero viene da Japp descritto fondente a 197-198°. Uno studio più accurato, confrontando la sostanza ottenuta per azione della luce sul dibenzoilstirolo, col lattone dell'acido trifenilcrotonico, preparato secondo le indicazioni di Japp, mi ha fatto ora riconoscere che i due corpi sono sotto ogni aspetto differenti e che per ripetute cristallizzazioni il corpo non fonde che a 123-124° invece che a 118°.

Preparazione della sostanza.

Si è ripetuta l'esperienza già descritta nella Nota a questa precedente, esponendo alla luce dal 20 dicembre 1914 fino al 10 gennaio 1915 alcune bocce contenenti ciascuna una soluzione benzolica satura di dibenzoilstirolo. L'insolazione viene protratta fino a che il liquido benzoiico, dapprincipio colorato in giallo paglino, diventa rosso scuro. Il rendimento non è mai superiore al 10 %, per le resine che in notevoli quantità si formano. Il residuo che si ottiene dopo la distillazione del solvente, viene sciolto a caldo in etere, il quale, per raffreddamento e col lento riposo, deposita la nuova sostanza. Questa si purifica per ripetute cristallizzazioni dall'alcool e si presenta in lunghi aghi gialli che fondono a 123-124°. La sostanza è poco solubile a freddo nell'alcool, ancora meno nell'etere, insolubile negli eteri di petrolio. A differenza della sostanza di partenza (il dibenzoilstirolo) si scioglie in acido solforico concentrato con una bella colorazione rosso-ciliegia persistente, la quale scompare solo diluendo con acqua. L'analisi ha dato gli stessi numeri che si richiedono pel dibenzoilstirolo:

Calc. per $C_{22}H_{16}O_2$	C %	84,61	H %	5,13
Trovato	C %	84,33	H %	5,29

[1] Gazzetta 1914, Parte II, pag. 85.

Azione dell'idrazina.

Ad una molecola di sostanza fondente a 124°, sciolta nella minor quantità possibile di alcool assoluto a caldo, si è aggiunta una molecola d'idrato d'idrazina. Lasciando il tutto in riposo, si separa dopo poco tempo una sostanza, che, cristallizzata dall'alcool, si presenta in forma di polvere bianca micro-cristallina fondente a 165°. Le determiuazioni di azoto hanno dato:

N °/₀ trovato 8,50 8,36

Per una formula $C_{22}H_{18}ON_2$ si calcola N °/₀ 8,59

L'idrazina ha quindi reagito con un solo gruppo carbonilico. Nè l'azione prolungata di questo reattivo a caldo conduce a risultati diversi.

Azione dell'idrossilammina.

Riscaldando brevemente a b. m. una soluzione alcoolica che contiene disciolta una molecola di sostanza e due di cloridrato d'idrossilammina, si separano dei cristalli, i quali, purificati per cristallizzazione dall'alcool, fondono a 175°. Essi sono identici alla sostanza da me descritta nella Nota precedente ed ottenuta nelle stesse condizioni d'esperienza, dal dibenzoilstirolo.

Calc. per $C_{22}H_{17}O_2N$ N °/₀ 4,28; Trovato 4,42.

Azione dell'acido cloridrico.

Se si fa passare una corrente di acido cloridrico sulla sostanza sospesa in alcool assoluto e raffreddato, questa passa gradatamente in soluzione. Quando il liquido è stato saturato, formasi una massa costituita da piccolissimi cristalli setacei. Questi si cristallizzano dall'alcool e fondono a 115°. La sostanza si mostra identica al trifenilclorofurfurano ottenuto da Japp da dibenzoilstirolo ed acido cloridrico gassoso in soluzione alcoolica.

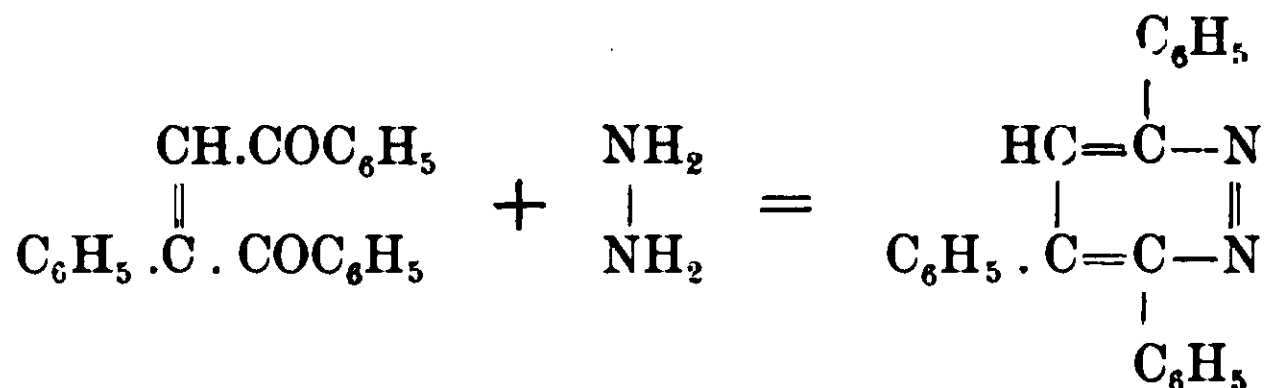
Dalle esperienze eseguite risulta quanto segue:

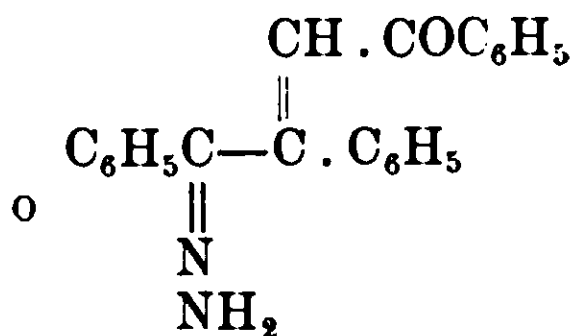
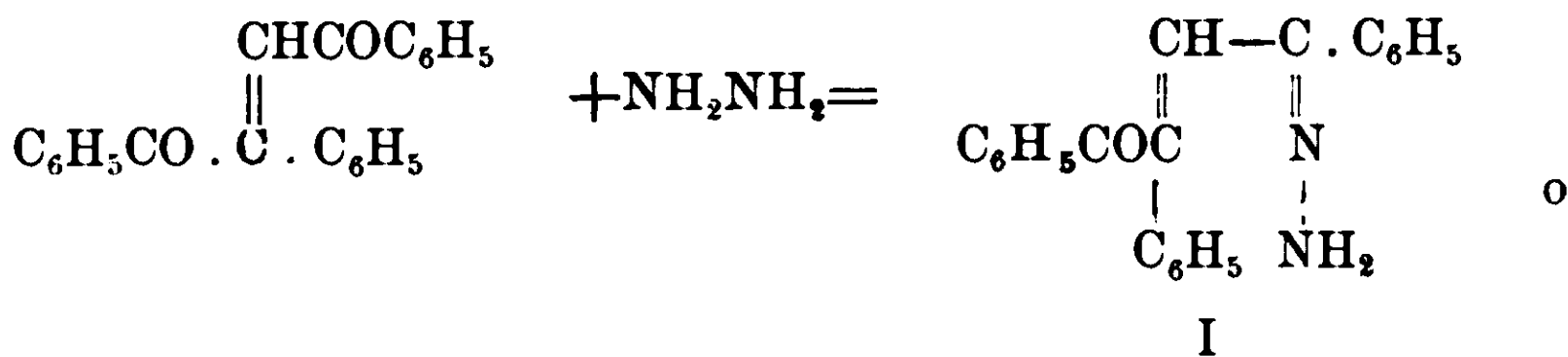
Poichè con le due ultime reazioni (azione deil'idrosilammina e dell'acido cloridrico) si ottengono gli stessi corpi che prendono origine dal dibenzoilstirolo per azione degli stessi reattivi, è da considerare come stereoisomero il corpo ottenuto dall'azione della luce sul dibenzoilstirolo. Del resto l'esperienza è da per sè stessa dimostrativa, potendosi considerare come generali le trasformazioni di un iso-

mero geometrico nell'altro per effetto della luce. La sostanza fondente a 197°, da Japp fu considerata, però con riserva. come forma trans, e ciò solamente in base ai dati analitici. Uno studio ulteriore non fu consentito all'autore, per il piccolissimo rendimento con cui il preteso stereoisomero si ottiene. Probabilmente Japp avrà avuto per le mani qualche polimero, come non lascia dubbio la genesi del corpo.

In riguardo poi alla configurazione della sostanza in questione la prima esperienza potrebbe farci decidere quale delle due forme stereoisomere debba attribuirsi al composto. Il dibenzoilstirolo, come risulta dalle esperienze di Japp e Wood, in seguito eseguite (1), fornisce con la massima facilità per azione deil'idrazina un composto eterociclico azotato: la 3, 4, 6 trifenil-1, 2 oliazina di Smith, laddove la sostanza da me ottenuta ha reagito con un solo carbonile.

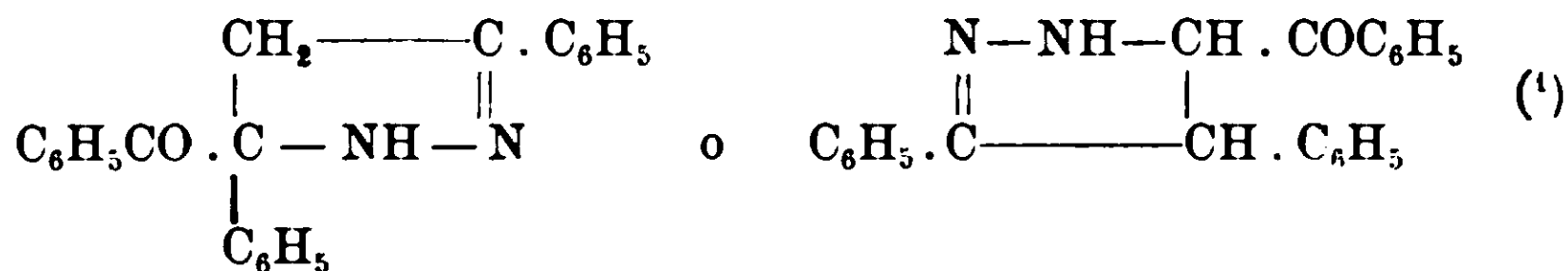
Ora se dalla maggiore o minore facilità con la quale reagiscono le sostanze stereoisomere è lecita, nella maggior parte dei casi, poterne dedurre la configurazione. è d'attribuire la forma cis (α) al dibenzoilstirolo che reagisce nel seguente modo con l' idrazina:

```
                                              C6H5
                                              |
       CH.COC6H5          NH2           HC=C—N
       ||            +    |      =      |   ||
C6H5 .C . COC6H5          NH2     C6H5 . C=C—N
                                              |
                                              C6H5
```

e la forma trans (β) al corpo che si forma per azione della luce sul dibenzoilstirolo e che reagisce con l' idrazina per un solo carbonile:

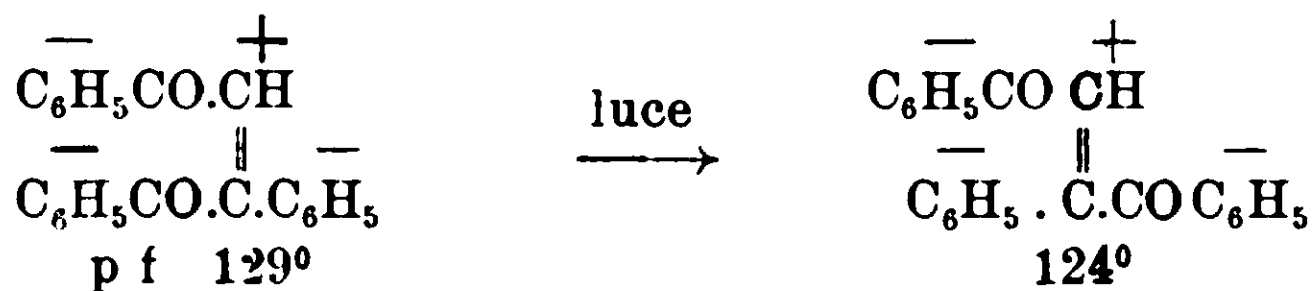
```
          CHCOC6H5                        CH—C . C6H5
          ||          +NH2NH2=            ||   ||
C6H5CO . C . C6H5                  C6H5COC     N
                                          |    |          o
                                       C6H5   NH2
                                            I

                      CH . COC6H5
                      ||
              C6H5C—C . C6H5
          o      ||
                 N
                 NH2
                       II
```

Poichè nemmeno per prolungato riscaldamento si riesce a chiudere in anello con l' idrazina la forma trans (intendendo l'anelio chiuso

(1) Journ. chem. soc. 87, 709; 1905.

co' due atomi di carbonio a funzione carbonilica) non è improbabile che il corpo I o II, appena formatosi, dia origine, per semplice transposizione dell'atomo d'idrogeno dell'aggruppamento —CH—, alla formazione di un nucleo ciclico azotato e conseguentemente ad uno dei corpi seguenti:

$$\begin{array}{l} \quad CH_2 \text{———} C . C_6H_5 \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\;\; \| \\ C_6H_5CO . C — NH — N \\ \quad\;\; | \\ \quad C_6H_5 \end{array} \quad o \quad \begin{array}{l} \qquad\quad N—NH—CH . COC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\quad\;\; | \\ C_6H_5 . C \text{————} CH . C_6H_5 \end{array} \quad (^1)$$

sulla cui costituzione non è stato indagato, non riguardando i fini del lovoro.

Sulla trasformazione di un isomero geometrico nell'altro per effetto della luce è da fare qualche osservazione: L'azione della luce provoca nella generalità dei casi in corpi stereoisomeri il passaggio della forma α che fonde più alta nella forma β che fonde più bassa. Alla prima corrisponde generalmente la trans (forma stabile) alla β la cis (forma labile). Eccezioni ci sono date dalle ricerche di Ciamician e Silber [2] nella trasformazione dell'acido maleico in fumarico e di Paal e Schultze [3] i quali ottennero la forma cis (fondente a 134°) dal dibenzoiletilene (forma trans p. f. 111°). L'esperienza da me eseguita sul dibenzoilstirolo « trasformazione della forma labile cis in quella stabile trans » costituisce anche un'eccezione, sempre che si ammetta che le forme cis e trans rappresentino rispettivamente la forma labile e la forma stabile. Or questo significato non può generalizzarsi in tutti i casi. Se, difatti, si tien conto delia natura elettrochimica dei sostituenti nei due isomeri del dibenzoilstrolo.

$$\begin{array}{c} \overset{-}{C_6H_5CO}.\overset{+}{CH} \\ \overset{-}{} \quad \| \quad \overset{-}{} \\ C_6H_5CO.C.C_6H_5 \\ \text{p f } 129^0 \end{array} \quad \xrightarrow{\text{luce}} \quad \begin{array}{c} \overset{-}{C_6H_5CO}\;\overset{+}{CH} \\ - \quad \| \quad - \\ C_6H_5 . C.CO\,C_6H_5 \\ 124^0 \end{array}$$

non si puó dalla semplice ispezione delle forme cis e trans, dedurre quale delle due siano l'espressione di un maggiore contenuto di energia, essendo ancora a noi sconosciuta, in quale misura certi gruppi possano provocare una differenza di energia.

(1) Casi analoghi sono stati da me assieme a Calderaro osservati e descritti nella nota precedente l. c. « sul dibenzoilstirolo ».

(2) Berichte 36, 4266; 1904.

(3) » 35, 168; 1902.

Studi intorno a gli indoni.

I. Sintesi dell' α-etil-β-fenil-indone.

Nota di R. de FAZI

(Giunta il 18 giugno 1915).

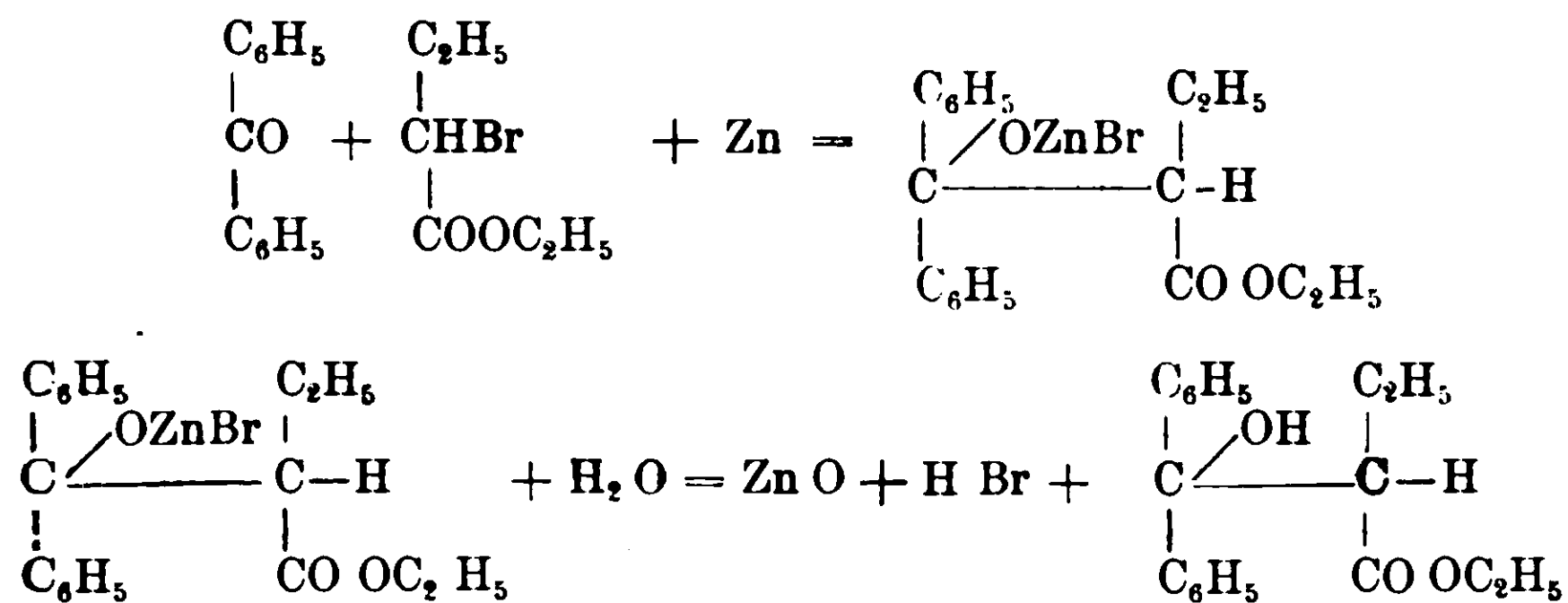
L'α-β-difenil-indone, che ho ottenuto per azione dell'anidride fosforica sull'acido β-trifenil-lattico (1), mi ha fatto pensare alla possibilità di ottenere derivati dell' indone partendo da derivati dell'acido cinnamico.

Interessante era di ottenere acidi cinnamici, i quali avessero, nelle posizioni α e β, gruppi diversi.

La sintesi dell'acido β-metil-cinnamico, di Schroeter (2); quella dell'acido β-fenil-cinnamico, di Rupe e Busolt (3); e più ancora quella dell'acido α-metil-β-fenil-cinnamico, di Rupe, Steiger e Fièdler (4), mi hanno indicato la via per ottenere acidi di tale tipo.

Facendo agire l'α-bromo-butirrato di etile sul benzofenone in presenza di zinco in granuli, ho ottenuto l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico. La reazione sarebbe andata secondo lo schema seguente:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + Zn = \begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | \diagup OZnBr & & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | \diagup OZnBr & & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & CO\,OC_2H_5 \end{array} + H_2O = ZnO + HBr + \begin{array}{lcl} C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | \diagup OH & & | \\ C & \text{———} & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & CO\,OC_2H_5 \end{array}$$

Questo etere, con H_2SO_4 conc., dà, a freddo una fugace colorazione gialla e arancio, e passa poi subito ad un bel colore verde smeraldo.

(1) R. de Fazi. Rend. Acc. Lincei *24*, (1), 440, (1915), e Gazz. Ch. It., *45*, 552 (1), (1915).

(2) G. Schroeter Ber. *37*, (1), 1090, (1904).
G. Schroeter Ber. *40*. (2), 1589, (1907).

(3) Rupe e Busolt, Ber. *40*, (2), 4537, (1907),

(4) Rupe, Steiger e Fiedler, Ber, *47*, (1), 66, (1914).

Questa colorazione verde, Rupe e Busolt ([1]), l'hanno notata per l'acido β-difenil-lattico, per l'acido β-fenil-cinnamico, e per alcuni derivati. Heyl e Meyer ([2]) osservarono che l'α-β-difenil-indone dava una colorazione verde con l'acido solforico conc. Io l'ho notata ancora per l'acido β-trifenil-lattico e per i suoi derivati ([3]).

Ma non soltanto l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico dal quale ho ottenuto, come descriverò, l'α-etil-β-fenil-indone, dà tale colorazione, bensì anche l'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico, che ho preparato secondo le indicazioni di Rupe, Steiger e Fiedler ([4]), dà una bella colorazione verde smeraldo con H_2SO_4 conc. a freddo. E da questo etere, per azione dell'H_2SO_4, ho avuto come descriverò in altra Nota, l'α-metil-β-fenil-indone, identico a quello che Rupe, Steiger e Fiedler ottennero per azione del cloruro di tionile sull'acido α-metil-β-fenil-cinnamico.

Dunque: l'acido β-trifenil-lattico e l'α-β-difenil-indone; l'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico e l'α-etil-β-fenil-indone; l'etere etilico dell'acido α-metil-β-difenil-lattico e l'α-metil-β-fenil-indone, dànno tutti questa caratteristica colorazione verde smeraldo.

La colorazione (sia verde smeraldo più o meno intenso, sia bleu o violacea, od altra) che questi acidi cinnamici, eteri lattici o acidi lattici, dànno a freddo con H_2SO_4 conc., sono il vero indizio della formazione dell'indone.

Il fatto notato da Stoermer e da Voht ([5]) è la migliore conferma. Questi autori hanno studiato la trasformazione degli acidi α-cinnamici, dalla forma *stabile* alla forma *allo*.

L'acido α-etil-cinnamico e l'α-metil-cinnamico sono stati trasformati nella forma *allo*, per azione dei raggi ultravioletti. L'acido α-metil-cinnamico *stabile*, con H_2SO_4 conc. non dà, a freddo, colorazione, l'acido *allo* α-metil-cinnamico dà invece una colorazione bleu violacea. Dal primo, gli autori non sono riusciti ad ottenere l'α-metil-indone; dal secondo, invece, si.

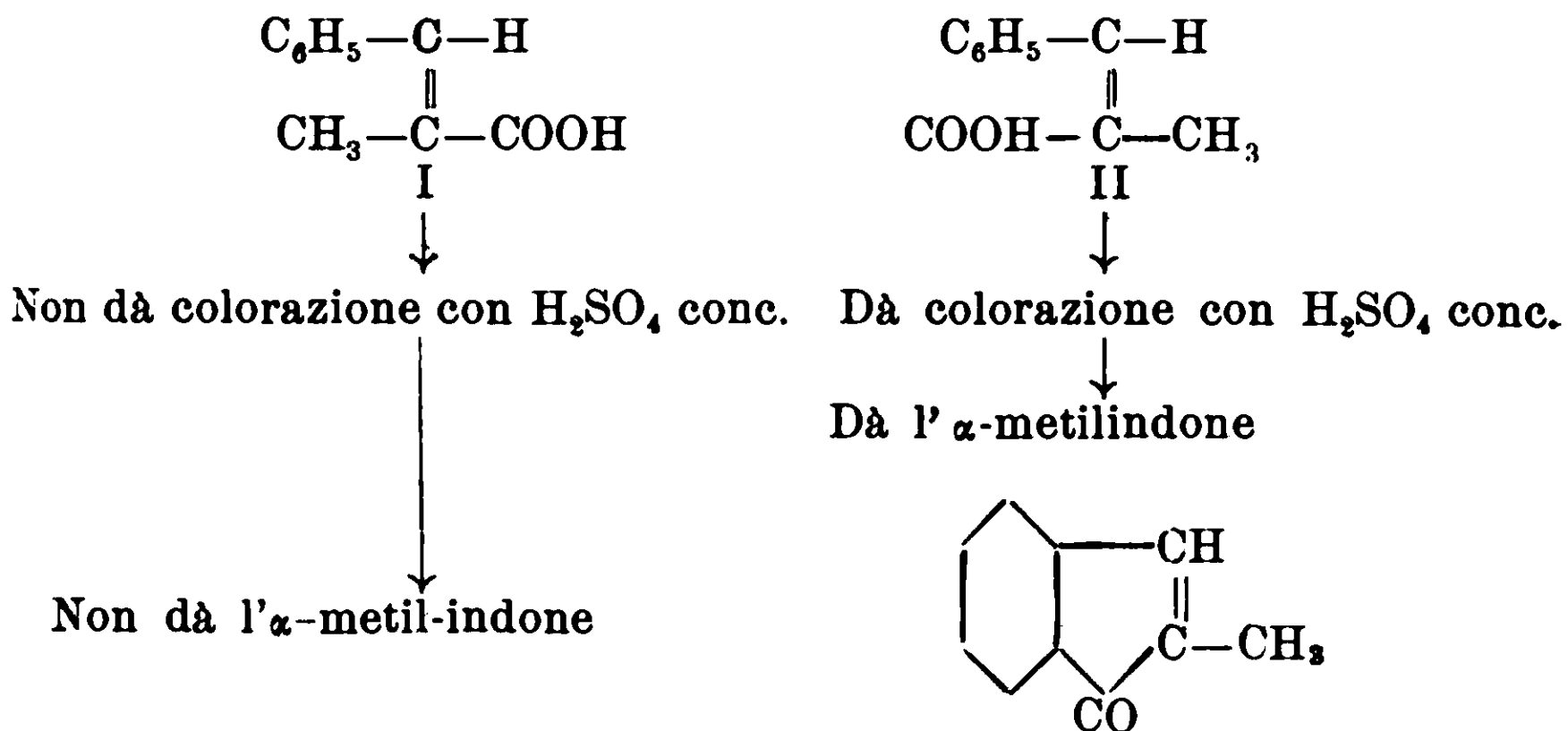
E ciò si spiega molto facilmente nell'osservare le due formule stereoisomere :

([1]) Rupe e Busolt, loc. cit.
([2]) Heyl e Meyer, Ber. *28*, 2787 (1895).
([3]) R. de Fazi, loc. cit.
([4]) Rupe, Steiger e Fiedler, loc. cit.
([5]) Stoermer e Voht, Lieb Ann., *409*, 37, (1915).

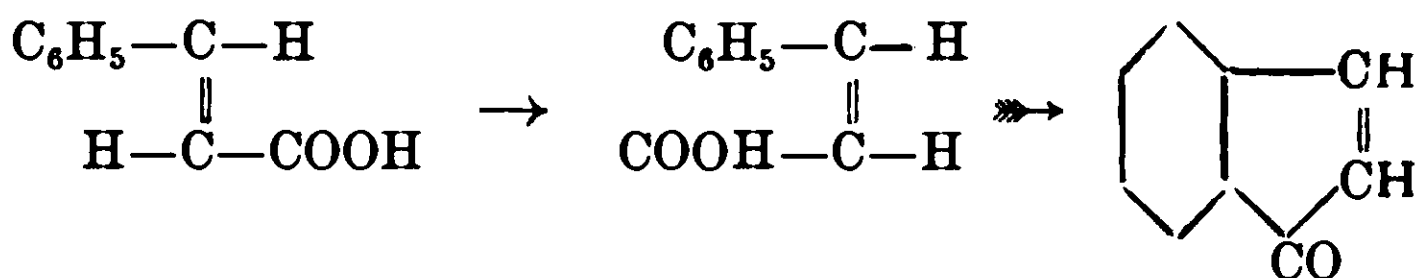
$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ CH_3-C-COOH \\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-CH_3 \\ \text{II} \end{array}$$

Non dà colorazione con H_2SO_4 conc. → Non dà l'α-metil-indone

Dà colorazione con H_2SO_4 conc. → Dà l'α-metilindone

$$\text{(indone: } C_6H_4\text{ con }-CH=C(CH_3)-CO-\text{)}$$

Così pure per l'acido α-etil-cinnamico.

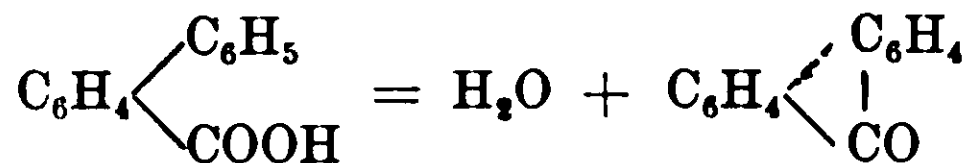
Questo fa pensare che sarà possibile la sintesi dell'indone, trasformando prima l'acido cinnamico in acido *allo* cinnamico, e disidratando poi questo con un mezzo appropriato:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-H \end{array} \twoheadrightarrow C_6H_4\begin{array}{l} -CH \\ \quad \| \\ \quad CH \\ -CO \end{array}$$

Anche M. Bakunin ([1]) ha accennato alla possibilità di ottenere l'indone dall'acido *allo* cinnamico.

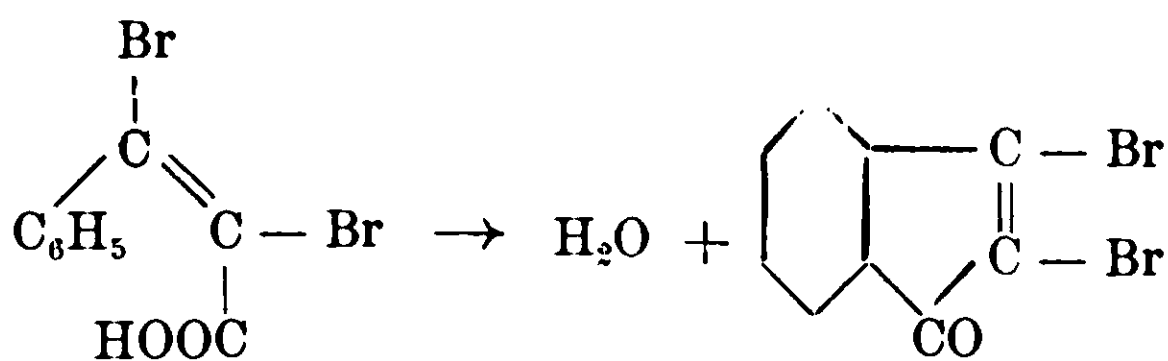
Ho voluto dire poche parole su queste colorazioni, che gli indoni dànno, a freddo, con H_2SO_4 conc., perchè possono essere utili, non soltanto per la sintesi degli indoni, ma, in molti casi, anche per riconoscere gli acidi cinnamici *stabili*, dagli *allo* acidi.

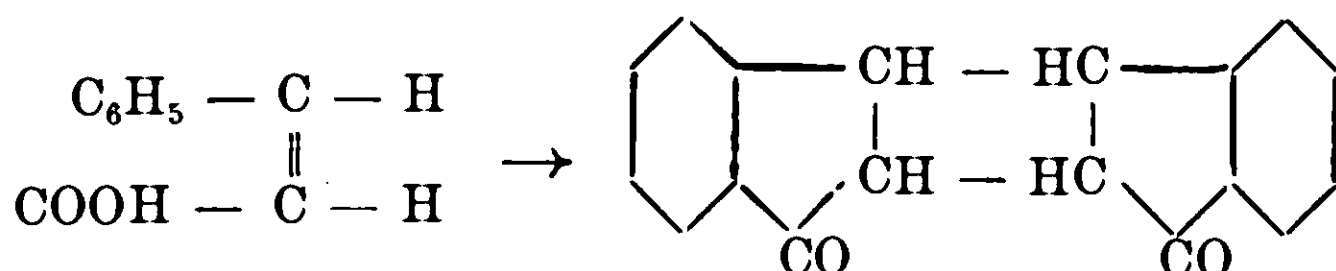
L'α-etil-β-fenil-indone l'ho ottenuto per azione dell'acido solforico, sull'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

Già Gräbe e Aubin ([2]) avevano adoperato l'acido solforico come disidratante tra un gruppo fenico ed uno carbossilico. Dall'acido difenil-orto-carbonico avevano ottenuto il difenil-chetone;

$$C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown COOH \end{array} = H_2O + C_6H_4\begin{array}{l} \diagup C_6H_4 \\ \quad | \\ \diagdown CO \end{array}$$

Roser ([3]) trasformò in indoni derivati dell'acido cinnamico per azione dell'acido solforico. Dall'acido dibromo-cinnamico ottenne il dibromo-indone:

([1]) M. Bakunin, Gazz. chim., *30*, (2), 355, (1900).
([2]) Gräbe e Aubin, Ber., *20*, 845, (1887).
([3]) Roser, Lieb. Ann., *247*, 129, (1888).

$$C_6H_5-C(Br)=C(Br)-COOH \rightarrow H_2O + C_6H_4\left<\begin{matrix}C-Br \\ \| \\ C-Br\end{matrix}\right>CO$$

Liebermann [1], facendo agire l'acido solforico conc. sull'acido *allo* cinnamico, ottenne non l'indone, ma un dimero, il truxone:

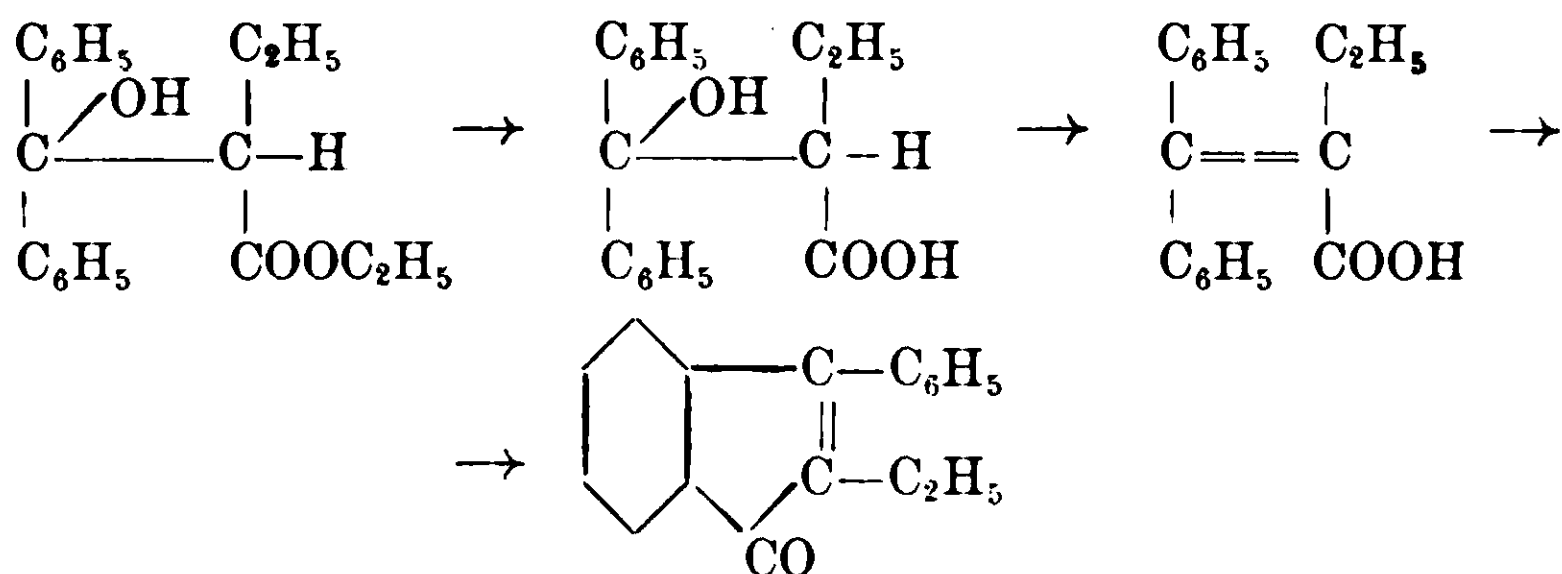
$$\begin{matrix}C_6H_5-C-H \\ \| \\ COOH-C-H\end{matrix} \rightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}CH-HC \\ | \quad\quad | \\ CH-HC\end{matrix}\right>C_6H_4 \quad (CO \quad CO)$$

Stoermer e Voht [2], come ho accennato, appunto per azione dell'acido solforico sull' acido *allo* α-metil-cinnamico hanno ottenuto l'α-metil-indone.

E' facile comprendere come io abbia potuto ottenere l'α-etil-β-fenil-indone dall'etere etilico dell' acido α-etil-β-difenil-lattico.

L'acido solforico conc., a freddo, ha prima saponificato l'etere dando l'acido α-etil-β-difenil-lattico; poi eliminato da questo una molecola d'acqua, formando l'acido α-etil-β-fenil-cinnamico; e finalmente una seconda molecola d'acqua tra il carbossile e l'anello benzenico dando luogo alla formazione dell'α-etil-β-fenil-indone.

La reazione sarebbe andata dunque secondo lo schema seguente:

$$\begin{matrix}C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | & OH & | \\ C & - & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | & OH & | \\ C & - & C-H \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOH\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5 & C_2H_5 \\ | & | \\ C = & = C \\ | & | \\ C_6H_5 & COOH\end{matrix} \rightarrow$$

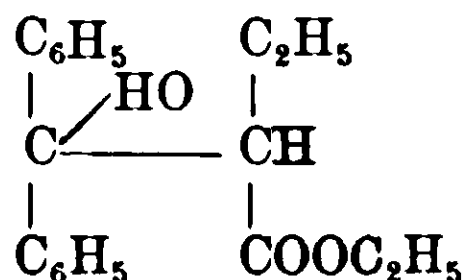
$$\rightarrow C_6H_4\left<\begin{matrix}C-C_6H_5 \\ \| \\ C-C_2H_5\end{matrix}\right>CO$$

Questo metodo per la sintesi degli indoni è molto semplice, e si hanno buoni rendimenti, poichè da 2 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico ho sempre ottenuto almeno 1 gr. di α-etil-β-fenil-indone.

[1] Liebermann, Ber., *31*, (2095), (1898).
[2] Stoermer e Voth, loc. cit.

Di questo indone ho ottenuto l'ossima, il fenil-idrazone ed il semicarbazone.

Ho in corso esperienze per trasformare questo indone nell'idrindone e nell'idrindene corrispondente.

Etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_2H_5 \\ | & HO & | \\ C & \text{———} & CH \\ | & & | \\ C_6H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

Si disciolgono 20 gr. di benzofenone in 60 cc. di benzolo (disseccato su Na), e si aggiungono poi 14 gr. di α-bromo-butirrato di etile e gr. 10 di zinco in granuli.

La reazione si fa in un pallone da 500 cc.; a b. m., con refrigerante chiuso da un tubo a $Ca\ Cl_2$.

Dopo pochi minuti di ebullizione, la reazione avviene con una certa vivacità; e la soluzione, da incolora, diviene di colore giallo bruno. Si lascia bollire per circa 2 ore. Poi si raffredda e si decompone con H_2SO_4 diluito. Si separa la soluzione benzenica e si lava bene con acqua; e, dopo aver filtrato, si distilla il benzolo. Per raffreddamento tutta la massa cristallizza in ciuffi di aghi. Si filtrano alla pompa e si lavano poi con poco alcool.

Cristallizzati da una mescolanza di acqua ed alcool (1:3), si ottengono grossi aghi bianchi, e lucenti che fondono a 107-108°.

La sostanza si dissecca a 100° e si analizza:

I sostanza gr. 0,2222 CO_2 gr. 0,6192 H_2O gr. 0,1478.

II sostanza gr. 0,2282 CO_2 gr. 0,6401 H_2O gr. 0,1518.

Calcolato per $C_{19}H_{22}O_3$: C 76,51; H 7,38.

Trovato: C 76.00 — 76,50; H 7,44 — 7.44.

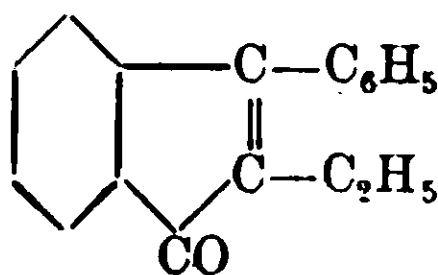
Questo etere, con H_2SO_4 conc., a freddo, si colora in un bel verde smeraldo; a caldo, in rosso. Per aggiunta di acqua, la soluzione, dal colore verde, passa al colore giallo intenso.

E' una sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico, in benzolo, cloroformio, etere etilico ed etere acetico; meno solubile in etere di petrolio.

Da una preparazione si ottengono circa 20 gr. di questo etere.

Azione dell'acido solforico sull'etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico.

α-etil-β-fenil-indone.

```
 /\———C—C6H5
|  |    ||
|  |    C—C2H5
 \/ \  /
     CO
```

A 2 gr. di etere etilico dell'acido α-etil-β-difenil-lattico si aggiungono 10 cc. di H_2SO_4 conc. La soluzione diviene immediatamente di un bel colore verde smeraldo. Però, se si fa questa operazione con attenzione, si nota come la colorazione verde, pur essendo immediata, è preceduta da una fugace colorazione gialla, poi arancio e rossa.

Si lascia reagire a temp. ordinaria per un giorno.

Si aggiungono quindi dei piccoli pezzi di ghiaccio, mantenendo però a bassa temperatura (miscuglio di ghiaccio e sale) il recipiente in cui si fa questa operazione.

L'aggiunta dei piccoli pezzi di ghiaccio deve essere fatta lentamente. Dal colore verde, la soluzione passa ad una serie di colori, nelle sfumature più strane, dal verde al rosso, dal rosso all'arancio, dal colore arancio al giallo intenso, e si nota un odore speciale. Si aggiungono poi pochi cc. di acqua, sempre però a freddo.

Si depositano così dei fiocchi di colore giallo arancio, che si raccolgono su filtro. Si disciolgono in alcool etilico bollente, nel quale sono molto solubili.

Per raffreddamento della soluzione, si depositano grossi prismi, lucenti, di un bel colore giallo arancio, che fondono a 92-93°.

La sostanza — disseccata a 50°, e tenuta in essiccatore nel vuoto su P_2O_5, per tre giorni — si analizza:

I. Sostanza gr. 0,2288: CO_2 gr. 0,7286; H_2O gr. 0,1232.

II. Sostanza gr. 0,2018: CO_2 gr. 0,6448; H_2O gr. 0.1112.

Donde %:

Calcolato per $C_{17}H_{14}O$: C 87,20; H 6,00.

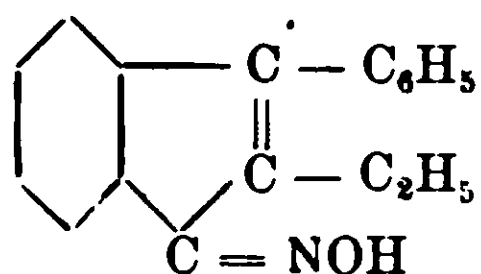
Trovato: C 86,85-87,14; H 6,03-6,16.

Questo indone, con H_2SO_4 conc., a freddo si colora in un bel verde smeraldo; a caldo in rosso. La reazione è così sensibile che basta un cristallino perchè 100 cc. di acido solforico si colorino in un bel verde smeraldo. Con HNO_3 conc., a freddo si colora in rosso.

E' nna sostanza molto solubile in alcool etilico e metilico; benzolo, cloroformio, etere etilico ed etere acetico; meno in etere di petrolio.

Da una preparazione si ottiene, sempre, più di 1 gr. di α-etil-β-fenil-indone

Ossima dell'α-etil-β-fenil-indone

```
/\——— C — C6H5
|  |     ||
|  |    /C — C2H5
 \/ \ /
     C = NOH
```

Si disciolgono 2 gr. di α-etll-β-fenil-indone in 40 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi 2 gr. di cloridrato di idrossilammina disciolti in 10 cc. di acqua.

Si fa bollire per 3 ore. Per raffreddamento si depositano degli aghi di colore giallo, che fondono a 178–181°.

Si cristallizzano da una mescolanza di alcool etilico e acqua (2 : 1). Si hanno così dei lunghi aghi, lucenti e di un bel color giallo oro, che fondono a 182–183°.

Con H_2SO_4 conc., a freddo si colorano in rosso-sangue.

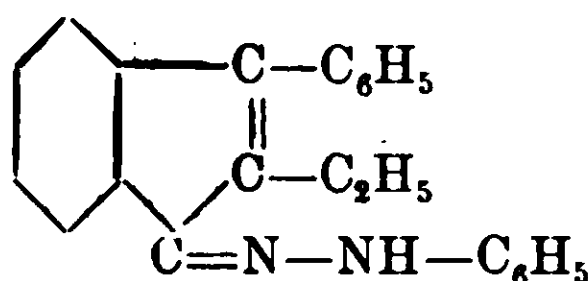
Si dissecca a 100° la sostanza, e si determina l'azoto:

Sostanza gr. 0,1992, N cc. 9,4 a 758 mm e 23°.

Donde °/₀:

Calcolato per $C_{17}H_{15}NO$: N 5,60; Trovato N 5,27:

Fenil-idrazone dell'α - etil - β - fenil-indone.

```
/\——— C—C6H5
|  |     ||
|  |    /C—C2H5
 \/ \ /
     C=N—NH—C6H5
```

Si disciolgono 2 gr. di α-etil-β-fenil-indone in 40 cc. di alcool etilico, e si aggiungono poi 2 gr. di fenil-idrazina.

Si fa bollire per 2 ore a b. m. Si distilla un po' d'alcool, e si filtra. Per raffreddamento della soluzione, si depositano cristalli di colore giallo intenso, che fondono a 132-134°.

Cristallizzati nuovamente dall'alcool, nel quale sono molto solubili, si ottengono prismi di colore giallo, che fondono a 136-138°.

La sostanza si dissecca a 100°, e si determina l'azoto :

I sostanza gr. 0,1210 N. c.c. 10,2 a 708 mm. e 25°

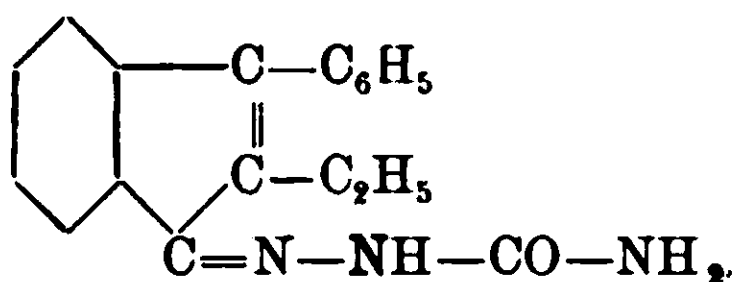
II sostanza gr. 0,2114 N. c.c. 16,2 a 760 mm. e 23

Donde %:

Calcolato per $C_{28}H_{20}N_2$: N 8,63 ; Trovato : N. 9,33 - H 8,59.

Questo fenil-idrazone dà con H_2SO_4 conc, a freddo, una colorazione rosso bruna.

Semicarbazone dell'α-etil-β-fenil-indone.

$$C-C_6H_5$$
$$\|$$
$$C-C_2H_5$$
$$C=N-NH-CO-NH_2.$$

Si discioglie 1 gr. di α-etil-β-fenil-indone in 20 c.c. di alcool etilico e si aggiunge poi 1 gr. di cloridrato di semicabazide. Si fa bollire per 1 ora, e si filtra. Per raffreddamento della soluzione si depositano fini aghi, di un bel colore arancio, che fondono, così impuri a 189-191°.

Ricristallizzati dall'alcool si ottengono ciuffi di aghi, lucenti e di un colore giallo arancio, che fondono a 198-199°.

Questo semicarbazone dà, a freddo, con H_2SO_4 conc. una intensa colorazione bleu.

Con HNO_3 conc. a freddo, dà una colorazione rosso ciliegia.

La sostanza disseccata a 100° si analizza :

sostanza gr. 0,2208 CO_2 gr. 0,5995 H_2O gr. 0,1168.

sostanza gr. 0,2080 N. c.c. 26,2 a 758 mm. e 20°

Donde %:

Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3O$: C 74,20 ; H 5,80 ; N 14,40.

Trovato: C 74,05, H 5,92, N 14,64.

Questo semicarbazone è molto solubile in alcool etilico e metilico; benzolo, cloroformio ed etere acetico meno in etere di petrolio.

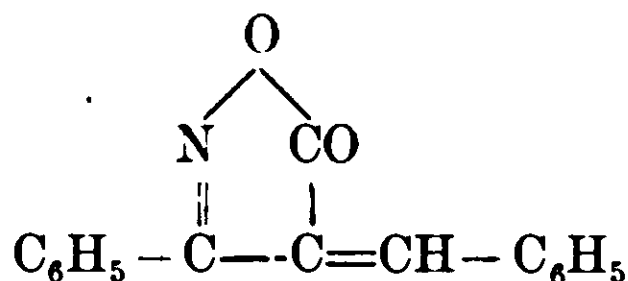
Roma. Laboratorio chimico della Sanità Pubblica.

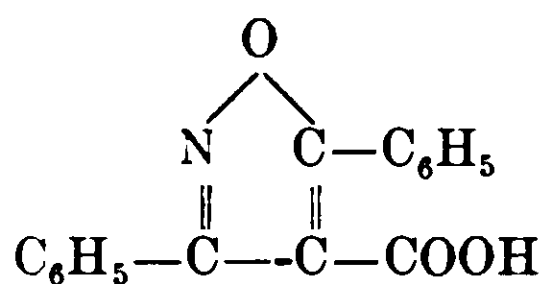
Sopra due acidi difenil-isossazolcarbonici isomerici.

Nota di MARIO BETTI e SERGIO BERLINGOZZI.

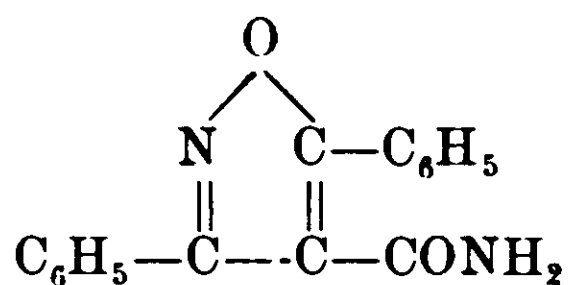
(Giunta il 28 giugno 1915).

In una precedente pubblicazione (1) fu dimostrato da uno di noi che in seguito ad ossidazione effettuata dall'ossigeno atmosferico col concorso della benzaldeide il *benzal-fenil-isossazolone* $C_{16}H_{11}O_2N$:

```
           O
          / \
         N   CO
         ||  |
C6H5 - C----C=CH - C6H5
```

si trasforma nell'*acido difenil-isossazolcarbonico* $C_{16}H_{11}O_3N$ della seguente struttura:

```
           O
          / \
         N   C—C6H5
         ||  ||
C6H5—C----C—COOH
```

Come venne accennato già in quella Nota (pag. 367), dalle acque madri di questo acido, fusibile a 233°, si ottiene quasi sempre, ma in quantità troppo esigua per farne lo studio, un altro composto fusibile a 153°. Modificando opportunamente le condizioni sperimentali siamo ora riusciti ad ottenere questo secondo prodotto con buon rendimento e lo abbiamo sottoposto alle indagini riferite nella Nota presente.

Dall'ossidazione del benzal-fenil-isossazolone, che avviene in liquido ammoniacale, non si origina direttamente l'acido libero fusibile a 233° ma, come fu esposto nella Nota citata, una amide:

```
           O
          / \
         N   C—C6H5
         ||  ||
C6H5—C----C—CONH2
```

che in quello si trasforma per ebullizione con alcali. Ora è da questa stessa amide che può aversi anche il composto fusibile a 153°. Infatti per ebollizione *con alcali caustico concentrato* essa fornisce in prevalenza il primo dei due derivati (233°), mentre facendola bollire *con alcali molto diluito* si ottiene il secondo (153°); con alcali di media concentrazione si ha un miscuglio di ambedue.

(1) Gazz. chim. ital., *45,* I, p. 362 (1915).

L'acido fusibile a 233° è quasi affatto insolubile nell'acqua anche per prolungata ebollizione, invece il prodotto fusibile a 153° vi si scioglie e cristallizza col raffreddamento; approfittando di questa proprietà i due composti si possono facilmente separare l'uno dall'altro e facendoli poi cristallizzare dall'alcool acquoso bollente si hanno allo stato di grande purezza. L'acido fusibile a 233° si ottiene così in cristalli romboedrici appiattiti o in piccoli cubi lucenti perfettamente incolori, mentre l'altro composto cristallizza in aghetti prismatici rosei o di debole colore paglierino. All'infuori di questi caratteri, pei quali i due derivati si differenziano nettamente, essi posseggono d'altra parte moltissime proprietà in comune.

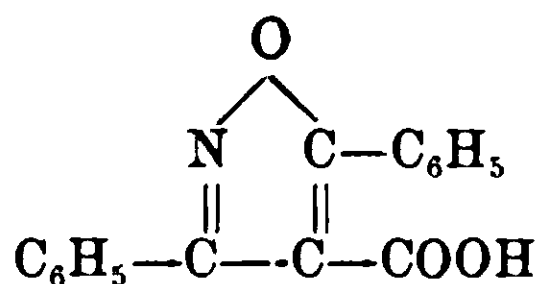
I due composti sono isomerici e determinazioni ebullioscopiche eseguite con soluzioni alcooliche hanno condotto tanto coll'uno quanto coll'altro a valori concordanti colla formula:

$$C_{16}H_{11}O_3N.$$

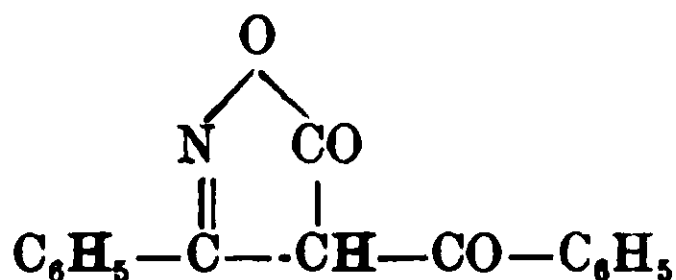
Ambedue sono acidi assai forti che si salificano decomponendo i carbonati alcalini e si comportano in modo identico coi più comuni reattivi. I sali che si ottengono dall'uno di essi mostrano una rassomiglianza pressochè assoluta con quelli provenienti dall'altro. Così, per esempio, i sali sodici o potassici di ambedue gli acidi sono molto solubili nell'acqua e la loro soluzione è *neutra* e colorata in giallo citrino, ma per aggiunta di alcali caustico il color giallo si attenua ed il sale precipita in fogliette incolore lucenti; l'aggiunta di ioni sodici o potassici fa dunque diminuire rapidamente la solubilità di questi sali. Assai caratteristici sono pure i sali ramici, insolubili nell'acqua e di un bel colore giallo zolfo, ed i sali ferrici di color rosso granato e così anche altri sali, come verrà esposto dettagliatamente più avanti.

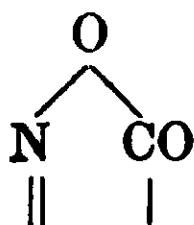
Data questa grande rassomiglianza dei due acidi isomerici, provenienti entrambi dalla stessa amide, era presumibile che ad essi dovessero spettare formule di costituzione molto simili fra loro.

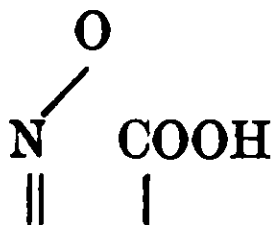
Che il composto fusibile a 233° corrisponda alla struttura di *acido difenil-isossazolcarbonico:*

```
             O
           /   \
          N     C—C6H5
          ||    ||
  C6H5—C——C—COOH
```

fu dimostrato esaurientemente nella Nota già ricordata, raggiungendone la sintesi con altra reazione che notoriamente conduce a derivati isossazolici [1], e cioè per azione dell'idrossilamina sull'etere dibenzoil-acetico. Non può dunque rimanere alcun dubbio sulla formula assegnata a questo acido.

Per rappresentare poi l'isomero fusibile a 153° fu anzitutto presa in considerazione la struttura di *benzoil-fenil-isossazolone :*

$$\begin{array}{c} \quad O \\ \quad / \quad \backslash \\ \quad N \quad CO \\ \quad \| \quad\quad | \\ C_6H_5-C-CH-CO-C_6H_5 \end{array}$$

Un composto di questa natura può infatti funzionare anche esso da acido assai forte, perchè è noto che l'anidride a tipo lattonico corrispondente all'aggruppamento :

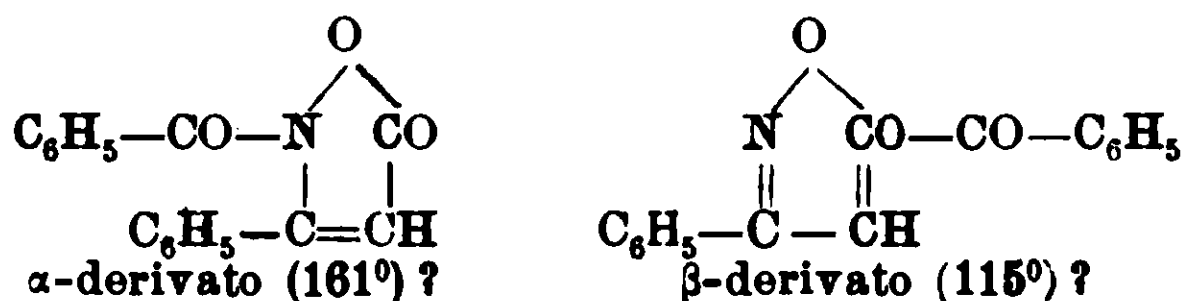
$$\begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ N \quad CO \\ \| \quad\quad | \end{array}$$

si salifica cogli alcali idratandosi nella forma aperta, *carbossilica:*

$$\begin{array}{c} O \\ / \\ N \quad COOH \\ \| \quad\quad | \end{array}$$

nè d'altra parte sarebbe difficile immaginare come dall'amide sopra ricordata possa prendere origine un siffatto ossazolone, sotto l'azione dell'alcali diluito bollente. Un benzoil-fenil-isossazolone solubile negli alcali e della struttura ora accennata non è però conosciuto [2], ma

[1] Cfr. Claisen, Lieb. Ann. d. Chem., *277,* 173 (1893).

[2] P. Rabe [Berichte, *30,* 1615 (1897)] per azione del cloruro di benzolle pel fenil-isossazolone ottenne due composti isomerici, fusibili rispettivamente a 161° ed a 115°, ma ambedue insolubili negli alcali. Secondo questo A. probabilmente corrispondono alle due forme iminica ed enolica del fenil-isossazolone e si dovrebbero perciò rappresentare colle formule seguenti :

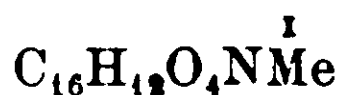
$$\begin{array}{c} \quad\quad O \\ \quad\quad / \quad \backslash \\ C_6H_5-CO-N \quad CO \\ \quad\quad | \quad\quad | \\ C_6H_5-C=CH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \\ / \quad \backslash \\ N \quad CO-CO-C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ C_6H_5-C-CH \end{array}$$

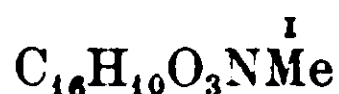
α-derivato (161°) ? β-derivato (115°) ?

Potrebbe anche darsi che l'isomeria di questi due isossazoloni fosse della stessa natura di quella degli acidi studiati nella Nota presente.

per decidere se essa spettasse al derivato fusibile a 153° si presentava come molto opportuna l'analisi dei sali di questo. Infatti da un composto:

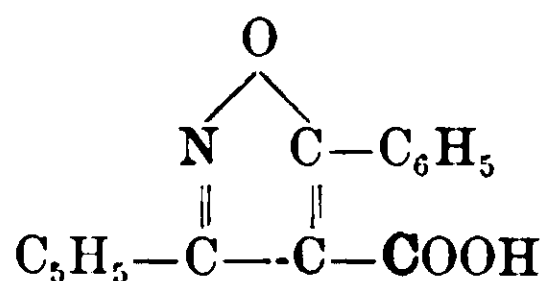
$$C_{16}H_{11}O_3N$$

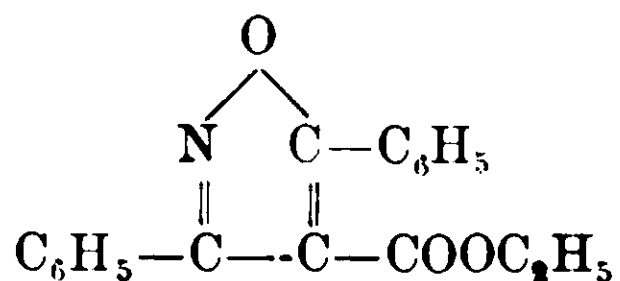
avente struttura di benzoil-fenil-isossazolone e che per salificarsi si deve idratare, non possono ottenersi che sali della composizione:

$$C_{16}H_{12}O_4N\overset{I}{Me}$$

ma non sali della composizione:

$$C_{16}H_{10}O_3N\overset{I}{Me}$$

Ora tanto il sale sodico quanto il sale argentico dell'acido 153° corrisposero invece a questa seconda formula e portarono quindi ad escludere definitivamente la struttura ossazolonica.

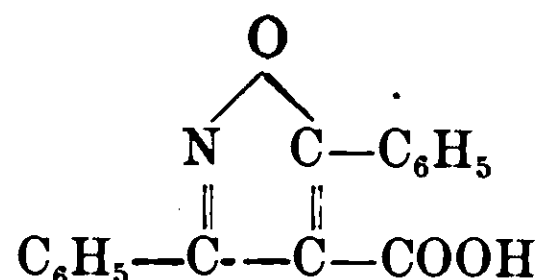
Anche il composto fusibile a 153° deve dunque contenere il *carbossile libero* (non anidrificato) e siccome evidentemente contiene pure *due gruppi fenilici*, così anche a questo isomero non si può attribuire che la struttura di *acido difenil-isossazolcarbonico:*

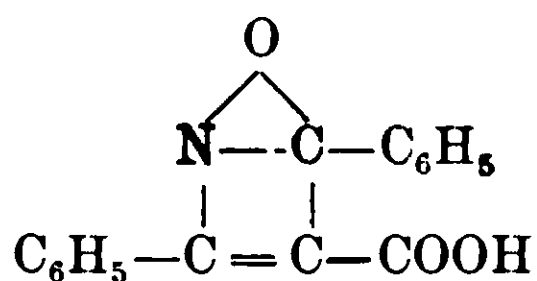
```
             O
            / \
           N   C—C6H5
           ‖   ‖
     C5H5—C———C—COOH
```

Messa in chiaro la natura isossazolica dell'acido fusibile a 153°, fu tentato se, analogamente all'acido 233°, anche questo si potesse ottenere per azione dell'idrossilamina sull'etere dibenzoilacetico. Come fu esposto nella Nota già citata (pag. 371), da tale reazione si ottiene prima l'etere difenil-isossazolcarbonico:

```
             O
            / \
           N   C—C6H5
           ‖   ‖
     C6H5—C———C—COOC2H5
```

che, per saponificazione con alcali caustico, dà poi l'acido fusibile a 233°. Era dunque da provare se anche questo etere (come abbiamo visto avvenire per l'amide) saponificato con alcali diluito fornisse un acido diverso da quello che si ottiene con alcali concentrato, ma tanto in un caso che nell'altro fu sempre ottenuto esclusivamente l'acido 233°. Come possa spiegarsi questo diverso comportamento

dell'etere in confronto con quello dell'amide verrà chiarito con ulteriori indagini che saranno pubblicate prossimamente.

Intanto per l'interpretazione degli acidi difenil-isossazolcarbonici 233° e 153°, ambedue della seguente struttura:

```
        O
       / \
      N   C—C6H5
      ||  ||
C6H5—C———C—COOH
```

è da osservare anzitutto che tale formula, non contenendo atomi di idrogeno suscettibili di cambiare di posto, non fa prevedere isomerie tautomeriche di sorta. Così pure non si vede la possibilità di una diversa distribuzione dei doppi legami, a meno che non si volesse ricorrere alla formula seguente:

```
        O
       / \
      N———C—C6H5
      |   |
C6H5—C = C—COOH
```

che sembra però assai poco probabile.

Quanto alla isomeria geometrica dipendente dal doppio legame etilenico, secondo la quale i due composti corrisponderebbero rispettivamente alla forma maleica ed a quella fumarica, neppure essa a prima vista pare del tutto soddisfacente. Infatti, per quanto ci consta, non si conoscono esempi di tale isomeria analoghi al caso presente e d'altra parte è noto che gli atomi di carbonio facenti parte di nucleo non sempre possono adattarsi a tutte le configurazioni teoricamente prevedibili. Intendiamo perciò di ritornare fra breve su tale argomento [1].

[1] Se l'isomeria dei due acidi dipende realmente da doppio legame si dovrà in primo luogo poter trasformare uno di essi nell'altro ed inoltre, saturando la doppia valenza con due atomi di idrogeno o di altri elementi, dovranno ottenersi composti a carbonio asimmetrico che staranno fra loro in una certa correlazione. Con queste e con altre prove sarà forse possibile chiarire la questione.

***

Azione dell'idrato sodico diluito sull'amide difenil-isossazolcarbonica.

Acido difenil-isossazol-carbonico fusibile a 153°. — L'amido fusibile a 229-230°, che nelle condizioni altra volta descritte (¹) si forma per ossidazione spontanea del benzal-fenil-isossazolone sciolto nell'alcool ammoniacale, si polverizza finamente e si fa bollire con una soluzione acquosa di *soda caustica al 5 per cento.* Il composto passa lentamente in soluzione mentre si svolge ammoniaca: si continua a far bollire finchè questa non cessa di svilupparsi. Allora, dopo raffreddamento del liquido, si acidifica con acido cloridrico diluito e si ottiene un abbondante precipitato di fiocchi cristallini giallastri che si filtrano alla tromba, si spremono e si lavano con acqua fredda.

Il prodotto è quasi completamente solubile nell'acqua bollente: resta indisciolta soltanto una piccola quantità di sostanza fusibile a 233°. Si filtra e dalla soluzione acquosa, che ha reazione fortemente acida, cristallizzano col raffreddamento degli aghetti prismatici debolmente colorati in giallo, fusibili a 153°. Il composto si lascia purificare anche per cristallizzazione dall'alcool acquoso bollente.

Per la saponificazione dell'amide invece dell'idrato sodico si può, con identico risultato, impiegare anche l'idrato potassico al 5 per cento.

Analisi.

Sostanza gr, 0,3909; CO_2 gr. 1,0402; H_2O gr. 0,1431.

» » 0,2533; Azoto secco a 17°,4 e 728 mm. cm^3 11,6.

Trovato %	C 72,57	H 4,07	N 5,16
Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$	C 72,45	H 4,15	N 5,28.

Peso molecolare. — Fu determinato per ebullioscopia in alcool (costante = 11,5).

Sostanza gr. 0,2851; Solvente gr. 20,36; Δ = 0°,060.

P. M. Trovato: 268 — Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$: 265.

Sale sodico. — L'acido, sciolto nella quantità corrispondente di soda caustica non troppo allungata, dà una soluzione perfettamente

(¹) Gazz. chim. ital., *45*, I, p. 366 (1915).

neutra al tornasole. dalla quale col riposo cristallizza il sale sodico in fogliette bianche madreperlacee od in piccolissimi prismi appiattiti. Questo, cristallizzato ancora una volta dall'acqua, si essicca, e si analizza:

Sostanza gr. 0,2420; Na_2SO_4 gr. 0,0626.

Trovato % Na 8,39

Calcolato per $C_{16}H_{10}O_3NNa$ Na 8,01.

Per $C_{16}H_{12}O_4NNa$ si calcola: Na % 7,54.

Sale d'argento. = La soluzione acquosa del sale sodico trattata con nitrato d'argento dà un precipitato bianco quasi insolubile nell'acqua che si raccoglie su filtro, si lava si essicca e si analizza:

Sostanza gr. 0,3148 ; CO_2 gr. 0,5929; H_2O gr. 0,0817.

Trovato % C 51,37 H 2,88

Calcolato per $C_{16}H_{10}O_3NAg$ C 51,61 H 2,69.

Per $C_{16}H_{12}O_4NAg$ si calcola %: C 49,23 e H 3,08.

Il sale d'argento, mantenuto in sospensione in poca acqua e trattato con idrogeno solforato annerisce e si decompone. Dal liquido filtrato, concentrato a bagno maria, cristallizza di nuovo l'acido fusibile a 153°, immutato. Come è noto qualche volta nella salificazione di certi acidi si verificano delle trasposizioni molecolari.

Azione dell'idrato sodico concentrato sull' amide difenil-issossazolcarbonica

Acido difenil-isossazolcarbonico fusibile a 233°. — Impiegando una soluzione di *soda caustica al 50 per cento* e facendo bollire a fiamma diretta per qualche tempo l'amide si decompone e si discioglie, ma assai più lentamente che nella soda caustica diluita: si riscalda fino a che non si ha più sviluppo di ammoniaca. Quasi sempre una parte del composto amidico senza passare in soluzione si trasforma in gocciole oleose pesanti di sale sodico fuso; queste col raffreddamento solidificano mentre la rimanente parte del sale contenuta in soluzione cristallizza in foglie bianche madreperlacee. Il liquido freddo si allunga con acqua perchè tutto il sale si sciolga e poi si precipita acidificando con acido cloridrico.

Il precipitato fioccoso bianco è quasi affatto insolubile nell'acqua anche per prolungata ebollizione. Il composto si purifica cristallizzandolo dall'alcool caldo, dal quale si ottiene in piccoli cubi incolori.

fusibili a 233°, e corrisponde all'acido difenil-isossazolcarbonico già altra volta descritto [1]. Sottoposto di nuovo ad analisi dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2893; CO_2 gr. 0,7668; H_2O gr. 0,1098.

» » 0,3465; Azoto secco a 17°,4 e 724 mm. cm³ 15,65.

Trovato %	C 72,29	H 4,22	N 5,06
Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$	C 72,45	H 4,15	N 5,28.

Peso molecolare. — La determinazione, per via ebullioscopica, fu fatta anche in questo caso con una soluzione nell'alcool (k = 11,5):

Sostanza gr. 0,2076; Solvente gr. 23,79; $\Delta = 0°,040$.

P. M. Trovato: 251 — Calcolato per $C_{16}H_{11}O_3N$: 265.

Azione dell'idrato sodico di media concentrazione sull'amide difenil-isossazolcarbonica.

Facendo bollire l'amide colla *soda caustica al 20 per cento* e seguendo le modalità già accennate si ottiene un *miscuglio dei due acidi fusibili rispettivamente a 153° ed a 233°*. La loro separazione si raggiunge assai facilmente facendo bollire ripetute volte il prodotto della reazione con acqua. Una parte si scioglie e dal liquido filtrato, concentrato se è necessario, cristallizza col raffreddamento in aghetti fusibili a 153°; la parte che resta indietro non cede quasi più nulla all'acqua anche facendola bollire a lungo con nuove porzioni di essa, ed è costituita dall'acido fusibile a 233°.

Azione dell'idrato sodico sull'etere difenil-isossazolcarbonico.

Questo composto, che fonde a 51-52°, e che si prepara trattando l'etere dibenzoil-acetico coll'idrossilamina [2], fu sottoposto all'azione della soda caustica tanto diluita (5 per cento) quanto concentrata (50 per cento). Facendo bollire lungamente si raggiunge la saponificazione dell'etere ed acidificando poi il liquido con acido cloridrico diluito precipita l'acido isossazolcarbonico libero. Dalle diverse saponificazioni eseguite nelle condizioni sopra accennate fu sempre ed esclusivamente ricavato l'acido fusibile a 233° quasi insolubile nell'acqua bollente; dell'isomero fusibile a 153° e solubile nell'acqua non fu mai constatata la presenza neppure in minima quantità.

(1) Gazz. chim. ital., *45*, I, p. 367 e p. 371 (1915).
(2) Gazz. chim. ital., *45*, I. p. 370 (1915).

I due acidi 153° e 233°, oltre ad avere la stessa composizione centesimale e lo stesso peso molecolare, presentano altresì una rassomiglianza quasi assoluta nel loro comportamento con diversi reattivi.

I precipitati che si ottengono trattando le soluzioni dei sali dei metalli più comuni tanto colla soluzione acquosa neutra del sale sodico dell'acido 233° quanto con quella dell'acido 153° si rassomigliano anche nelle più minute particolarità. Sia l'una che l'altra danno colle soluzioni di:

Idrato sodico o *idrato potassico* un precipitato cristallino di foglie tte incolore dotate di lucentezza madreperlacea, che si sciolgono diluendo con acqua;

Nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso quasi insolubile all'ebullizione: solubile nell'ammoniaca;

Cloruro di bario un precipitato bianco polverulento che si scoglie a caldo e riprecipita col raffreddamento;

Solfato di rame un precipitato polverulento di color giallo solfo che all'ebollizione non si scioglie nè subisce alcuna apparente modificazione;

Cloruro mercurico un debole inalbamento;

Acetato neutro di piombo un precipitato bianco fioccoso che a caldo si scioglie e riprecipita a freddo;

Cloruro ferrico un precipitato fioccoso di color fegato che anche all'ebollizione non si altera;

Nitrato di cobalto un precipitato fioccoso di color rosa solubile a caldo e che riprecipita col raffreddamento;

Solfato di nichel un precipitato fioccoso di color verde pomo solubile all'ebollizione e che riprecipita col raffreddamento.

Siena — Laboratorio di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Responsabile **Emanuele Peternò**

Roma — Tipografia Editrice « Italia », Via Ripetta, 39.

Acido cloroso e cloriti

Nota di G. BRUNI e G. LEVI.

(Giunta il 9 luglio 1915).

INTRODUZIONE

Dei vari composti ossigenati del cloro quelli in cui questo elemento funziona da trivalente sono senza dubbio i meno noti e i meno studiati. Infatti pei composti in cui esso si comporta come monovalente, sebbene non sia noto nessun sale puro allo stato solido, sono perfettamente conosciuti l'anidride Cl_2O e la soluzione acquosa dell'acido ipocloroso. Pei composti del cloro pentavalente è noto l'acido in soluzione anche concentrata e numerosissimi sali perfettamente definiti. Analogamente dicasi pel cloro eptavalente; anzi qui è nota anche l'anidride Cl_2O_7 e l'acido perclorico è stato isolato anche allo stato puro e di idrato. Invece pel cloro trivalente non è nota nè l'anidride nè l'acido cloroso e possiamo dire che al principio del nostro lavoro non erano noti che tre sali e cioè i cloriti di potassio. argento e piombo (Moissan I, pag. 282-304; Abegg, IV-2, pag. 151-202; Gmelin-Kraut I-2). Abbiamo creduto quindi utile di studiare attentamente i composti del cloro trivalente per stabilirne meglio le proprietà. Ci proponemmo anche di esaminare le eventuali analogie dei cloriti coi nitriti, e le loro relazioni coi clorati in confronto di quelle dei nitriti coi nitrati.

LETTERATURA

La prima ricerca sull'acido cloroso risale al 1843 ed è dovuta a Millon [1]. In essa è prima descritta dettagliatamente la preparazione del supposto acido cloroso che. come si dimostrò poi, non è altro che un miscuglio di ClO_2. cloro e ossigeno. Millon preparava il gas cloroso misto ad acido carbonico riscaldando debolmente un miscuglio di acido tartarico, clorato potassico, acido nitrico (d. 1,327) e acqua. Volendo ottenere il gas privo di anidride carbonica sostituiva all'acido tartarico l'anidride arseniosa. Nella stessa memoria sono poi descritti i cloriti di potassio, sodio, bario, stronzio, argento e piombo. Tutti questi sali, meno gli ultimi due, furono ottenuti per

[1] Ann. Chim. Phys. [3] 7 (1843), 297.

saturazione della soluzione acquosa del « gas di Millon » con le rispettive basi. Essi, pure avendo la composizione globale richiesta, non sono naturalmente che dei miscugli di cloruri e clorati o perclorati con una piccola percentuale di clorito, come fu verificato in seguito. Millon ha invece potuto realmente preparare i cloriti di piombo e di argento, poichè questi sali si ottengono per precipitazione e quindi si possono facilmente isolare dagli altri sali ossigenati del cloro; ha anche tentato con esito negativo la preparazione del clorito mercurico per azione dello soluzione acquosa del « gas di Millon » sull'ossido mercurico.

Accettando i dati di Millon sull'acido cloroso, Schiel [1] ne determinò il peso specifico e ne studiò l'azione ossidante e clorurante su alcune sostanze organiche. Toussaint [2] ha indicato l'ossidazione dell'acido nitroso a nitrico per azione del « gas di Millon »; Carius [3] ha studiato ancora l'azione di questo gas su sostanze organiche e principalmente sul benzolo e M. Brandau [4] ha determinato alcune costanti fisiche del supposto acido cloroso.

Queste osservazioni furono più tardi (1881) sottoposte ad una seria revisione da parte di Garzarolli-Turnlackh [5]. Nella prima parte del suo lavoro è dimostrata la non esistenza della pretesa anidride clorosa, e ciò studiando mediante esplosione e assorbimento il gas preparato secondo le indicazioni di Millon, Schiel, Carius e anche quello preparato secondo Spring dal pentacloruro di fosforo ed acido perclorico e dal perclorato d'argento e cloro. Da queste esperienze risulta che il supposto Cl_2O_3 non è che un miscuglio di ClO_2, Cl_2 e O_2. Nella seconda parte della memoria è confermata l'esistenza dei sali dell'acido cloroso. Garzarolli preparò per il primo il clorito potassico di cui, data la piccola quantità ottenuta, non potè eseguire che l'analisi per trasformazione in solfato; confermò poi l'esistenza dei cloriti di piombo e di argento già preparati da Millon.

Nella letteratura successiva per vent'anni non abbiamo nessun

(1) Lieb. Ann. *108* (1858), 128: *109* (1859), 317: *112* (859). 73: *116* (1860). 115.
(2) Lieb. Ann. *137* (1866), 114.
(3) Lieb. Ann. *140* (1867). 317: *142* (1867). 129.
(4) Lieb. Ann. *151* (1869). 340.
(5) Lieb. Ann. *209* (1881). 184.

altro lavoro sull'argomento. Nel 1901 Reychler ([1]) ha studiato la velocità della reazione:

$$2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$$

che è assai piccola, e la rapidità della reazione:

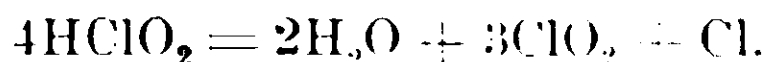
$$2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2.$$

Spetta a Reychler il merito di aver trovato questa reazione veramente singolare e che, applicata da noi al perossido di bario, ci ha permesso di preparare il clorito di bario puro. L'autore ha potuto dedurre l'andamento della reazione misurando l'ossigeno svolto per trattamento di una soluzione di perossido di sodio con una soluzione titolata di biossido di cloro. Data la lentezza dalla reazione fra l'alcali presente nella soluzione e il biossido di cloro, l'autore avverte il limite della reazione dalla colorazione persistente del biossido di cloro nella soluzione.

W. Oechsli ([2]), sottoponendo ad elettrolisi una soluzione contenente clorito e clorato di bario e un eccesso di idrato, (ottenuta sbattendo con barite caustica una soluzione di biossido di cloro fino a scolorazione), ha potuto dedurre la completa ossidazione elettrolitica del clorito in clorato.

W. Bray ([3]) in uno studio sistematico sul biossido di cloro, studiando le reazioni di questo in soluzione acquosa con acido iodidrico e cloridrico, zinco, acido nitroso, sali ferrosi, ha potuto dedurre in parecchi casi la formazione intermedia dell'ione ClO'_2.

Lasèque ([4]) riferisce di aver preparato una soluzione di clorito di bario per doppio scambio fra clorito di piombo e carbonato di bario e, scomponendo questa soluzione con acido solforico ha ottenuto un liquido che in un minuto a 15° e in dieci minuti a 0° si scompone secondo la reazione;

$$4HClO_2 = 2H_2O + 3ClO_2 + Cl.$$

Da questo l'autore crede di poter ammettere l'esistenza, sia pur per breve tempo, dell'acido cloroso in soluzione diluita.

Lo stesso autore ([5]) basandosi sulla piccola solubilità del clorito

([1]) Bull. Soc. chim. *25* (1901), 659.
([2]) Z. f. Elektroch. *9* (1903) 807.
([3]) Z. f. phys. Chem. *54* (1906), 563, 569, 731.
([4]) C. R. *155* (1912), 158.
([5]) Bull. Soc. chim. *11* (1912). 884.

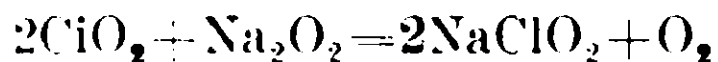
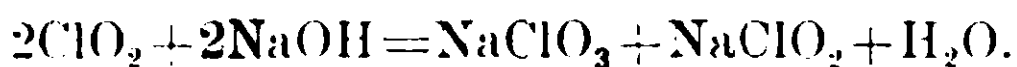
di piombo, ha proposto un metodo per determinare per pesata l'acido cloroso in presenza di altri acidi ossigenati del cloro.

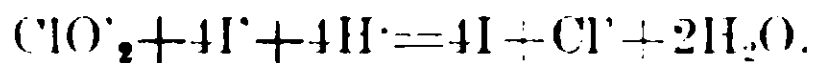
Infine sotto il nome di clorato pericoloso (gefährliches Chlorat) è indicato da parecchi autori ([1]) un clorato potassico ottenuto per elettrolisi e probabilmente impuro di clorito e che presenta la proprietà di dare miscugli spontaneamente infiammabili con solfo e zucchero.

Ricordiamo infine che, quando il nostro lavoro era compiuto, siamo venuti a conoscenza di una dissertazione di P. Dolch ([2]) citata nella seconda edizione del Foerster, uscita giorni sono ([3]). Abbiamo potuto procurarci il lavoro originale che, come dice l'autore stesso, non permette di stabilire nulla di concreto, ed i cui risultati sarebbero in contradizione con quelli di Carlson ([4]) poichè egli non ottiene clorito nel processo elettrolitico.

Riepilogando al principio del nostro lavoro erano noti i tre cloriti di potassio, argento e piombo e le seguenti reazioni di formazione dei cloriti:

$$2ClO_2+2NaOH=NaClO_3+NaClO_2+H_2O.$$

$$2ClO_2+Na_2O_2=2NaClO_2+O_2$$

Erano anche noti i metodi dati da Bray per determinare quantitativamente i cloriti in soluzione secondo la reazione:

$$ClO'_2+4I'+4H^{\cdot}=4I+Cl'+2H_2O.$$

PARTE SPERIMENTALE

Prima di tutto abbiamo voluto verificare la preparazione e le proprietà dei tre cloriti già noti di potassio, piombo e argento e perciò ne riferiamo la preparazione con le modificazioni che abbiamo creduto utile di introdurre.

Clorito di potassio $KClO_2$, p. mol. 106,56

Il clorito di potassio si prepara secondo le indicazioni di Garzarolli-Turnlackh ([5]) neutralizzando una soluzione acquosa di biossido

([1]) Chem. Ztg. (Gartenmeister) (1907), 174; (Couldru) (1907) 217. Chem. Ztg. (Carlson) (1908), 604 e 633; Gartenmeister) (1908), 677; (Ponndorf) (1908); 1151, Chem. Ztg. (Klopstock) (1909), 21.

([2]) Uber die Bedeutung der chlorigsauren Salse bei der Umwandlung von Hypochloriten in Chlorate. Inaug. Dissertation. Dresden 1912.

([3]) Elektrochemie wässeriger Lösungeu. 2. Aufl 1915 pag. 583.

([4]) Loc. cit.

([5]) Loc. cit.

di cloro con idrato potassico. Il miglior modo per ottenere del biossido privo di cloro è di riscaldare a 60° secondo Bray [1] un miscuglio di 150 p. di acido ossalico cristallizzato, 40 p. di clorato potassico e 20 p. di acqua. La soluzione sopra ottenuta si concentra nel vuoto a 50° fino ad incipiente cristallizzazione del clorato; si lascia raffreddare, si aggiungono almeno tre volumi di alcool assoluto, si filtra e la soluziono alcoolica si cristallizza frazionatamente nel vuoto a freddo. La seconda porzionè analizzata per trasformazione in solfato con acido solforico diluito diede il seguente risultato:

gr. 0,2260 di sostanza diedero gr. 0,1845 di K_2SO_4.

In 100 parti trovato: K 36,63.
» » » teorico : K 36,78.

Con questo metodo si ottiene del clorito potassico puro, ma con un rendimento assai piccolo. Inoltre la preparazione è assai lenta. Dovendo preparare una quantità relativamente notevole, come ci occorse per es. per le misure crioscopiche, è bene modificare il processo di preparazione nel seguente modo: si evapora il liquido alcoolico ottenuto come sopra nel vuoto a freddo e il residuo secco si tratta con alcool a 95° e si evapora completamente la soluzione alcoolica filtrata nel vuoto sempre a freddo in essiccatore, impiegando come disidratante idrato potassico in bacchette. Il clorito così ottenuto diede all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,2495 di sostanza diedero gr. 0,2030 di K_2SO_4.

In 100 parti trovato: K 36,50.
» » » teorico : K 36,78.

Clorito di piombo $Pb(ClO_2)_2$, p. mol. 342,02.

Il clorito di piombo è il clorito di più facile preparazione; fu ottenuto da Millon [2]. Si prepara per precipitazione da una soluzione neutra o contenente ClO_2 libero di clorito solubile. Il modo più semplice di operare è il seguente: si addiziona una soluzione acquosa di biossido di cloro con idrato alcalino in difetto, si precipita poi il carbonato presente con un debole eccesso di idrato di bario, si filtra e il filtrato, che dopo essere stato lasciato a sè qualche tempo deve ancora essere colorato in giallo, si addiziona di nitrato di piombo; si precipita così rapidamente in cristalli gialli i

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.

clorito di piombo che si può ricristallizzare dall'acqua bollente. Il prodotto della prima cristallizzazione diede all'analisi per trasformazione in solfato con acido solforico diluito il seguente risultato:

Gr. 0,3804 di sostanza diedero gr. 0,3320 di $PbSO_4$.

In 100 parti trovato: Pb 59,62

» » » teorico: Pb 60,52.

e quello ricristallizzato dall'acqua bollente:

Gr. 0,3759 di sostanza diedero gr. 0,3334 di $PbSO_4$.

In 100 parti trovato: Pb 60,57.

» » » teorico: Pb 60,52.

Clorito d'argento $AgClO_2$, p. mol. 175,34.

Il clorito d'argento si può preparare facilmente dalle acque madri del clorito potassico secondo Garzarolli-Turnlackh [1]. La soluzione del clorito sodico ottenuta dal perossido secondo Reychler [2] non si presta, a meno che non si elimini molto accuratamente dal precipitato ottenuto con nitrato d'argento l'acqua ossigenata, poichè questa a caldo scompone rapidamente il clorito d'argento.

Le acque madri del clorito potassico si precipitano con nitrato d'argento in eccesso; (è necessario impiegare nitrato d'argento in eccesso perchè il clorito che è più solubile del carbonato non si precipita che dopo completa deposizione di questo). Si lava il precipitato con poca acqua e si estrae da questo il clorito d'argento con acqua bollente dalla quale si separa per raffreddamento. Una seconda cristallizzazione fornisce uno clorito puro che si conserva a lungo perfettamente inalterato. Il clorito così ottenuto diede all'analisi per trasformazione in cloruro con acido cloridrico diluito, il seguente risultato:

Gr. 0,2836 di sostanza diedero gr. 0,2328 di AgCl.

In 100 parti trovato: Ag 61,68.

» » » teorico: Ag 61,52.

La solubilità del clorito d'argento nell'acqua è simile a quella del nitrito d'argento. I cristalli di clorito d'argento sono giallo vivo splendenti e birifrangenti.

(1) Loc. cit.
(2) Loc. cit.

Cloriti d'argento ammoniacali.

Ritenemmo a questo punto di speciale interesse lo studio dei cloriti d'argento ammoniacali per confrontarli coi corrispondenti nitriti. Ottenemmo questi composti in modo perfettamente analogo a quello col quale A. Reychler [1] preparò i nitriti argento-ammonici.

$AgClO_2 . NH_3$. — Il clorito d'argento si tratta con soluzione acquosa concentrata di ammoniaca in difetto e il liquido, separato per filtrazione dal clorito d'argento in eccesso lascia depositare per raffreddamento con ghiaccio il clorito argento-ammonico in cristalli gialli più chiari del clorito d'argento. Rapidamente asciugati i cristalli diedero all'analisi il seguente risultato:

In 100 parti di sostanza trovato: NH_3 8,76.

» » » » » calcolato per $(AgClO_2 . NH_3)$: NH_3 8,85.

E' necessario evitare un forte riscaldamento all'atto dell'aggiunta di ammoniaca al clorito d'argento perchè potrebbe aversi facilmente scomposizione parziale del clorito in cloruro.

$AgClO_2 . 2NH_3$. — Sciogliendo a freddo il clorito d'argento in ammoniaca alcoolica (in non forte accesso) e precipitando la soluzione con etere anidro, si separa in fiocchi bianchi cristallini il clorito di argento ammoniacale. Questo, rapidamente asciugato e pesato, diede all'analisi il seguente risultato:

In 100 parti di sostanza trovato: NH_3 15,60.

In cento parti di sostanza calcolato per $(AgClO_2 . 2NH_3)$: NH_3 16,37.

Il sale perde rapidamente ammoniaca all'aria ingiallendo.

$AgClO_2 . 3NH_3$. — Faceado agire fino a rifiuto l'ammoniaca gassosa e secca sul clorito d'argento si ottiene una massa bianca. Il dispositivo impiegato è il seguente: l'ammonica gassosa proveniente da una bomba contenente l'ammoniaca liquefatta passa attraverso una bottiglia di lavaggio (contenente soluzione acquosa satura di ammoniaca) per regolare la velocità della corrente gassosa, poi attraverso una torre a calce sodata; il gas ammoniaca così disseccato passa per un tubo (protetto dalla luce con carta nera) nel quale si trova una navicella contenente il clorito d'argento pesato in precedenza.

[1] Ber. d. Deut. Chem. Gesell. *16* (1893), 2425.

All'analisi la sostanza diede il seguente risultato:

In 100 parti di sostanza trovato: NH_3 21,64.

» » » » » calcolato per $(AgClO_2 . 3NH_3)$: NH_3 22,52.

Ad evitare un riscaldamento della massa e quindi una scomposizione del clorito; è necessario far agire l'ammoniaca molto lentamente. La saturazione fu da noi completata in ventiquattro ore.

Il composto perde rapidamente ammoniaca alla temperatura ordinaria ingiallendo, poi diviene violaceo per trasformazione in cloruro.

In tutte queste analisi l'ammoniaca fu sempre determinata raccogliendola per distillazione in acido titolato.

Riepilogando abbiamo che pei cloriti, clorati, nitriti, nitrati d'argento sono noti i seguenti composti coll'ammoniaca:

$AgClO_2 . NH_3$	$AgClO_2 . 2NH_3$	$AgClO_2 . 3NH_3$
—	$AgClO_3 . 2NH_3$	—
$AgNO_2 . NH_3$	$AgNO_2 . 2NH_3$	$AgNO_2 . 3NH_3$
— [1]	$AgNO_3 . 2NH_3$	$AgNO_3 . 3NH_3$

da cui risulta evidente la perfetta analogia fra cloriti e nitriti anche pel modo di formazione. Pei clorati non è descritto il composto $AgClO_3 . 3NH_3$; ciò non esclude la sua esistenza perchè non è stata studiata l'azione dell'ammoniaca secca sul clorato d'argento che molto verosimilmente condurrebbe alla formazione di questo composto.

Clorito di bario $Ba(ClO_2)_2$, p. mol. 272,29.

La preparazione del clorito di bario puro da noi eseguita per i primi, utilizzando la reazione parallela a quella indicata da Reychler [2] fra biossido di cloro e perossido di sodio, è senza dubbio di rilevante interesse per la relativa facilità con la quale si può preparare questo clorito allo stato puro, per le proprietà che ci ha permesso di studiare e perchè esso può servire a preparare altri cloriti per doppio scambio coi solfati dei vari metalli.

Per preparare il clorito di bario, si tratta prima a freddo una soluzione satura di idrato di bario con acqua ossigenata pura con-

[1] Il composto $AgNO_3 . NH_3$ che Reychler (Ber. Chem. Gesell. *16* (1883) 990) descrive non sarebbe secondo le ricerche di Kuriloff (J. Soc. Ph. Ch. russo *34* (1902). 843) che un miscuglio di $AgNO_3$ e $AgNO_3 . 2NH_3$.

[2] Loc. cit

centrata; si lascia depositare il precipitato cristallino di perossido di bario idrato e si decanta il più completamente possibile il liquido soprastante. Si aggiunge al perossido cristallino ottenuto un po' di acqua ossigenata e poi, raffreddando il bicchiere (1) esternamente con ghiaccio, si fa passare agitando attraverso il perossido di bario sospeso nel liquido una corrente di ClO_2 mescolato a CO_2, ma esente di cloro, preparata secondo le indicazioni di Bray (2). La reazione avviene con la stessa rapidità osservata da Reychler per il perossido di sodio e l'anidride carbonica non resta fissata nemmeno in traccie. In tal modo si ottiene un prodotto puro mentre nel caso del perossido di sodio, poichè questo è sempre accompagnato in soluzione da idrato. il prodotto risulta inquinato di carbonato e clorato. Quando per azione del biossido di cloro gassoso, che gorgoglia nel perossido, questo è completamente disciolto e la soluzione si è colorata in giallo aranciato, si aggiungono a questa soluzione tre volumi di alcool e un forte eccesso di etere (di recente distillato). Si separa così in polvere fina il clorito di bario che si filtra rapidamente alla pompa e si lava ripetutamente con etere per eliminare ogni traccia d'acqua ossigenata; le ultime taccie di etere si eliminano dal precipitato conservandolo alcun tempo in essiccatore a vuoto. Il prodotto avuto, se la filtrazione fu rapida, è *purissimo* ed *assolutamente esente da cloruri*. Se si lascia invece il precipitato qualche tempo in presenza dell'alcool, per l'azione che questo esercita sul biossido di cloro presente nella soluzione, si ha un clorito più o meno inquinato da cloruro. All'analisi per precipitazione del bario come solfato ottenemmo:

Gr. 0,3848 di sostanza diedero gr. 0,3294 di $BaSO_4$.

In 100 parti trovato: Ba 50.37.

» » » teorico: Ba 50,45.

P. Dolch nella dissertazione citata, che come abbiamo detto, abbiamo potuto consultare quando il nostro lavoro era già eseguito, per preparare una soluzione di clorito sodico è ricorso all'azione del biossido di cloro sul perossido di bario. Egli fa agire su una so-

(1) È bene operare in bicchiere e non in bevuta perchè la schiuma dovuta al forte sviluppo di ossigeno trascinerebbe del liquido fuori della bevuta.

(2) Loc. cit.

luzione acquosa di biossido di cloro il perossido di bario idrato sottilmente polverizzato. La soluzione incolora avuta gli lascia però un residuo di carbonato di bario e contiene del perossido in eccesso; per eliminare questo aggiunge un po' di soluzione di biossido di cloro fino a colorazione persistente ed elimina questo eccesso di biossido di cloro con idrato di bario. Per doppio scambio con solfato di sodio prepara da questa soluzione quella di clorito sodico. La soluzione di clorito di bario preparata in questo modo non può essere pura, sia per la lentezza della reazione fra biossido di cloro e idrato di bario, sia perchè in questa reazione si forma clorato. Oltre a ciò aggiungasi che non si potrebbe ottenere da una soluzione relativamente troppo diluita come questa il clorito di bario per precipitazione con alcool ed etere o tutto al più la precipitazione sarebbe assai parziale.

I cloriti di calcio e di stronzio e così pure quello di litio si possono avere in soluzione (esenti da clorati) per azione del biossido di cloro sui rispettivi perossidi, aggiungendo però alcool ed etere essi non si separano allo stato solido come il clorito di bario.

Ricordiamo che il perossido di litio si ottiene precipitando con acqua ossigenata una soluzione di idrato di litio addizionata di un egual volume di alcool.

Clorito sodico. — Non si può preparare come il potassico perchè la differenza di solubilità del clorito e del clorato non è così spiccata; si può avere per doppio scambio da clorito di bario e solfato di sodio, evaporando la soluzione a freddo nel vuoto.

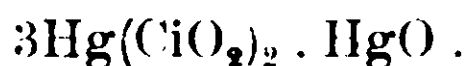
Clorito d'ammonio e clorito di idrossilammina. — La preparazione di questi due sali fu tentata per doppio scambio tra clorito di bario e solfato di ammonio o d'idrossilammina. In entrambi i casi si ha già in soluzione una scomposizione spontanea, con rapidità maggiore e con riscaldamento della soluzione nel caso del clorito d'idrossilammina.

Clorito mercurico.

Questo composto presenta uno speciale interesse per la sua estrema instabilità. Trattando una soluziona di clorito di bario o di potassio con cloruro mercurico non si ha precipitazione, adoperando invece nitrato mercurico e operando in soluzione non troppo diluita si ha un bel precipitato rosso vivo cristallino. Il precipitato rosso

ottenuto, raccolto su filtro, venne lavato ripetutamente con piccole porzioni di acqua alla pompa poi asciugato in essicatore a vuoto, Non si può far ricristallizzare il precipitato dall'acqua perchè col riscaldamento del liquido esso si scioglie scomponendosi. Il precipitato fu lasciato asciugare in essicatore. Appena l'essiccazione era alquanto progredita, esso si scompose spontaneamente e violentemente rovesciando il coperchio dell'essiccatore e producucendo una densa nuvola bianca di cloruro mercurico. L'operazione fu tentata altre quattro volte, operando con la massima cura sia nel vuoto che alla pressione ordinaria, ma sempre il precipitato si scompose spontaneamente. Dovemmo quindi accontentarci di stabilire il rapporto fra cloro e mercurio, rapporto che fu determinato nel seguente modo: il precipitato umido spappolato con acqua venne addizionato di ammoniaca fino a completa soluzione e il liquido lasciato in riposo per dodici ore con che la maggior parte del clorito ammonico formatosi si scompose, il liquido poi acidificato con acido nitrico fu precipitato con idrogeno solforato e il solfuro mercurico, dopo eliminato lo solfo con solfuro di carbonio, venne essicato e pesato. Nel filtrato fu eliminato l'idrogeno solforato con corrente di anidride carbonica 50° e poi precipitato il cloro come cloruro d'argento

I risultati avuti sono: HgS gr. 0,8933 ;AgCl gr. 0,7905 da cui si ricava pel rapporto Hg : Cl il valore 2 : 2,87, Da ciò risulterebbe trattarsi di un clorito basico, probabilmente della formula

$$3Hg(ClO_2)_2 . HgO .$$

Clorito mercuroso.

Trattando una soluzione di clorito di bario con una di nitrato mercuroso (che non contenga acido libero), si ha un precipitato giallo vivo e se la soluzione è sufficientemente diluita, in modo che la precipitazione richieda un certo tempo, si ottiene un precipitato in pagliette gialle a giallo oro di aspetto simile al clorito d'argento Il precipitato all'aria arrossa e disseccato si scompone spontaneamente come il sale mercurico; se la soluzione contiene un po' di acido libero il precipitato si scompone rapidamente anche in seno alla soluzione stessa, se poi l'acido è in quantità sufficiente il precipitato non si forma. Con eccesso di nitrato mercuroso il precipitato prima si scioglie, poi si deposita un polvere bianca.

Principali reazioni dei cloriti.

Riepiloghiamo le reazioni già note e da noi controllate pei cloriti solubili (da 1° a 10°) e aggiungiamo (11° a 18°) alcune altre reazioni che presentano qualche interesse.

1° Per riscaldamento con acido acetico si ha acido cloroso che rapidamente si scompone.

2° Con cloruro di bario o di calcio non si ha precipitato.

3° Con nitrato d'argento in soluzione neutra si ha precipitato giallo cristallino di clorito d'argento solubile in acqua bollente.

4° Con ioduro e bromuro potassico le soluzioni acide anche per acido acetico liberano iodio e bromo.

5° Le soluzioni di indaco e tornasole vengono scolorate in soluzione acida anche in presenza di anidride arseniosa.

6° Con nitrato di piombo in soluzione neutra o contenente ClO_2 libero si ha precipitato giallo cristallino di clorito di piombo solubile in acqua bollente ma più difficilmente del clorito d'argento.

7° Il permanganato potassico in soluzione acida viene ridotto (analogia coi nitriti) con deposito di perossido bruno.

8° Con soluzione acida di solfato ferroso si ha fugace colorazione ametista (Lenssen) (1); il biossido di cloro dà anche esso colorazione ametista.

9° Con soluzioni di nitrato di cobalto, solfato manganoso, acetato basico di piombo a caldo si hanno i rispettivi perossidi.

10° Con zinco e acido acetico o con anidride solforosa si ha riduzione a cloruro.

11°. Con cloruro mercurico non si ha precipitato.

12° Con nitrato mercurico in soluzione neutra non troppo diluita si ha precipitato rosso.

13° Con nitrato mercuroso il precipitato è giallo e con eccesso di reattivo diventa bianco.

14° Con soluzione neutra di solfato ferroso si ha colorazione giallo bruna che a caldo dà deposito giallo ocraceo e vapori clorosi (analogia coi nitriti).

15° Il ferrocianuro potassico in soluzione acida viene ossidato a ferricianuro.

(1) Z. f. analyt. Chem. 1, 1862, 165.

16° Con brucina e difenilammina si comportano come i clorati.

17° I reattivi dell'acido nitroso danno lentamente colorazioni analoghe probabilmente in seguito all'azione ossidante esercitata.

18° I cloriti solidi con acido solforico concentrato deflagrano più energicamente dei clorati.

Alcune costanti fisiche dei cloriti.

Come risulta dalla letteratura citata in pricipio del lavoro, non abbiamo nessun dato intorno alle costanti fisiche dei cloriti. Il nostro studio per quanto riguarda il presente lavoro si occupa principalmente delle proprietà elettrochimiche e delle termochimiche dei cloriti.

Conduttività elettrica dei cloriti.

I cloriti impiegati furono quelli di potassio, argento e bario; essi si prestano assai bene per la purezza con la quale possono essere preparati. Le determinazionioni di conduttività furono eseguite in termostato a 25° in cella di Arrhenius con elettrodi di platino platinati (che non dimostrarono nessuna alterazione in una lunga serie di misure) e impiegando il noto metodo di Kohlrausch con un eccellente ponte a rullo di Hartmann e Braun. I valori sono in Ohm reciproci; la conduttività dell'acqua usata era 0,000003; tutti i valori sono corretti per la conduttività dell'acqua.

$KClO_2$

v	x_{25°	Λ
32	0,003513	112,4
64	0,0018C5	115,5
128	0,0009252	118,5
256	0,0004699	120,3
512	0,0002378	121,8
1024	0,0001214	124,3
∞	—	126,5

$AgClO_2$

v	x_{25°	Λ
64	0,001555	99,5
128	0,0008054	103,1
256	0,0004167	106,7
512	0,0002136	109,4
1024	0,0001087	111,3
∞	—	114,0

$Ba(ClO_2)_2$

v	x_{25}	Λ
32	0,002853	91,3
64	0,001522	97,4
128	0,0007908	101,2
256	0,0004103	105,1
512	0,0002118	108,5
1024	0,0001095	112,1
∞	—	116,0

Mobilità dell'ione ClO_2'

Da questi dati sottraendo le conduttività di K·, Ag·, Ba·· [1] a 25° risulta:

$AgClO_2$	114,0	$KClO_2$	126,5	$Ba(ClO_2)_2$	116,0
Ag·	63,4	K·	74,8	Ba··	65,2
	——		——		——
ClO_2'	50,6	ClO_2'	51,7	ClO_2'	50,8

e facendo la media si ha per la mobilità di ClO_2' a 25°: 51,0.

Mobilità del ione NO_2'

Volendo confrontare il valore trovato per ClO_2' con quello di NO_2' consultammo la memoria di Niementowski e Roszkowski [2] nella quale sono determinate le conduttività dei nitriti di sodio, potassio e argento; i valori ottenuti dai suddetti autori pei nitriti di sodio e argento sono abbastanza concordanti fra loro, non così quelli pel nitrito potassico che risultano di gran lunga più elevati ed è assai probabile che il valore così forte, trovato dagli autori suindicati siasi dovuta alla presenza di alcali libero nel nitrito; è noto infatti che tale impurità è assai frequente. Gli AA. citati non danno alcuna indicazione sulla purezza dei prodotti impiegati. Ritenemmo perciò necessario di rifare queste misure; il nitrito d'argento era di Kahlbaum e fu purificato per ricristallizzazione all'oscuro: quello sodico fornito dalla ditta Erba era assai puro e diede all'analisi il 99.6 % di nitrito reale; il nitrito potassico, data la maggiore difficoltà di averlo puro e la forte deliquescenza, fu preparato in soluzione per doppio scambio fra nitrito d'argento e cloruro potassico. Facendo la piccola correzione pel cloruro d'argento rimasto in soluzione, otte-

[1] A. Noyes e Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. XXXIV (1912), 479.
[2] Z. f. phys. Chem. 22, 1897, 147.

nemmo un valore perfettamente in accordo con quelli dei due sali precedenti.

$NaNO_2$

v	$x_{25°}$	Λ
32	0.00345	110,4
64	0 001768	113,2
128	0,0009067	116.1
256	0 0004624	118.4
512	0.0002356	120,6
1024	0,0001220	124.9
∞	—	128.0
$\Lambda\infty$	sc. Niem. e Ros.	123.0

KNO_2

conduttività AgCl 0,00000133.

v	x_{25}	Λ
64	0.002141	137,0
128	0.001098	140,6
256	0,0005561	142,3
512	0,0002819	144,3
1024	0,0001437	147.1
∞	—	150,0
$\Lambda\infty$	sec. Niem. e Ros.	162.6

$AgNO_2$

v	x_{25}	Λ
64	0,001398	89.5
128	0,0008126	104.0
256	0.0004396	112.5
512	0,0002432	124,5
1024	0,0001277	130.7
∞	—	137,5
$\Lambda\infty$	sec. Niem. e Ros.	130,0

Da questi dati sottraendo le conduttività di $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ $Ag^{\cdot}$ [1] a 25° si ha:

[1] A. Noyes e Falk. loc. cit. e Landolt Tabellen, 4ª Auf. pg. 1124.

$AgNO_2$	137,5	$NaNO_2$	128,0	KNO_2	150,0
$Ag^{\cdot}$	63,4	$Na^{\cdot}$	51,2	$K^{\cdot}$	74,8
NO_2'	74,1	NO_2'	76,8	NO_2'	75,2

e facendo la media si ha per la mobilità di NO_2' a 25°–75,4.

Riepiloghiamo i valori di mobilità dei cloriti e nitriti confrontiamoli con quelli dei clorati perclorati e nitrati ([1]):

$ClO_{2\,25^0}$	51,0	$ClO_3'{}_{25^0}$	63,4	$ClO_4'{}_{25^0}$	73,6
$NO_2'{}_{25^0}$	75,4	$NO_3'{}_{25^0}$	70,6		—

Confrontando questi valori, si osserva il fatto singolare che nei composti ossigenati del cloro la mobilità dell'ione cresce di pari passo con il numero di atomi di ossigeno contenuti nell'ione stesso; il contrario avviene per gli ioni degli acidi nitrico e nitroso. Ci riserviamo di studiare le cause di questo diverso comportamento.

Crioscopia del clorito potassico.

Per stabilire il grado di dissociazione del sale eseguimmo le seguenti misure crioscopiche in soluzione acquosa.

$KClO_2$	Abbassamento osservato	α
gr. 1,0656 in 10 gr. di acqua	3°,57	0,930
» » » 15 »	2°,36	0,920
» » » 20 »	1°,79	0,935
» » » 40 »	0°,91	0,959

dalle quali risulta la forte dissociazione del clorito potassico.

I cloriti non manifestano apparente idrolisi.

Aggiungeremo che avendo tentato di studiare la conduttività elettrica di una soluzione di acido cloroso preparata da clorito di bario e acido solforico abbiamo avuto risultati che sarebbero in contraddizione con quelli di Lasèque ([2]). Questi dice che una soluzione di acido cloroso si conserva a 0° per dieci minuti inalterata; dai nostri dati sembra invece che la scomposizione sia immediata. Ci riserviamo di studiare ulteriormente questa questione.

Termochimica dei cloriti.

Già il comportamento del clorito mercurico mette bene in evidanza l'instabilità dei sali dell'acido cloroso. Anche gli altri cloriti descritti presentano proprietà esplosive molto forti, infatti i cloriti

([2]) Loc. cit.
([1]) Loc. cit.

di piombo e di argento si scompongono spontaneamente per riscaldamento poco sopra 100° e danno con solfo, fosforo rosso, carbone, zucchero, miscugli che per percussioue esplodono con estrema violenza. Il clorito potassico si scompone per riscaldamento in cloruro e ossigeno, la reazione è violenta e accompagnata da sviluppo di calore e di luce. Il fosforo rosso mescolato a clorito di bario si accende anche senza percussione.

Se si riscalda, anche in polvere fina, del clorito di bario, esso esplode fortemente; poichè questa scomposizione appare più energica di quella del clorito potassico, ed anche perchè il clorito di bario si presta alla preparazione di quantità anche abbastanza notevoli allo stato puro, ci siamo serviti d questo sale per determinarne il calore di scomposizione; questa avviene secondo l'equazione:

$$Ba(ClO_2)_2 = BaCl_2 + 2\ O_2\ .$$

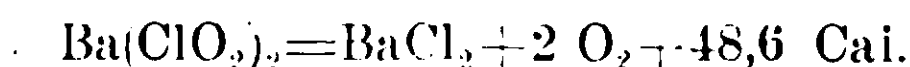
Misurammo il calore svolto da questa reazione nella bomba di Berthelot-Mahler. Che la reazione vada completamente come è sopra indicato, risultò dall'esame del residuo nella bomba dopo l'esplosione che è costituito esclusivamente da cloruro. Per l'esperienza è conveniente provocare la reazione nella bomba, contenente aria alla pressione ambiente, mediante un sottilissimo filo di platino che si arroventa con una forte corrente elettrica che lo fonde subito. Il calore svolto nell'arroventamento del filo è in tal modo trascurabile; non sarebbe invece esatto ricorrere al filo di ferro, poichè non si opera in ambiente ricco di ossigeno e quindi il ferro non brucerebbe che parzialmente.

Furono eseguite tre misure, la prima di prova con una piccola quantità di clorito di bario; il clorito venne sempre prima compresso in pastiglie.

Equivalente in acqua del sistema (determinato con acido benzoico) E=621 cai. Acqua gr. 3500.

Sostanza impiegata	Innalz. osservato	Calore svolto per gr.-mol.
gr. 1.6532	0°,072	48870 cai.
» 5,8295	0°,250	48120 »
» 6.5277	0°,285	48990 »

Facendo la media degli ultimi due valori si ha:

$$Ba(ClO_2)_2 = BaCl_2 + 2\ O_2 + 48,6\ Cai.$$

Ricordiamo che Berthelot [1] aveva tentato di preparare il clorito di bario secondo le indicazioni di Millon [2] per studiare la tonalità termica dei cloriti, ma ottenne un prodotto che assieme e clorato e perclorato conteneva solo una piccola quantità di clorito.

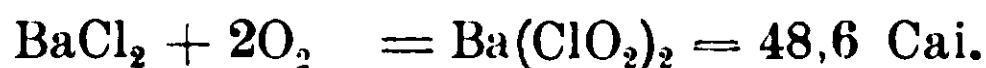
Essendo il calore di formazione del cloruro di bario 197 Cal. si ricava pel calore di formazione del clorito di bario:

$$Ba + Cl_2 + 2O_2 = Ba(ClO_2)_2\ _{(solido)} + 148,4\ \text{Cal.}$$

I calori di formazione del cloruro, clorito, clorato e perclorato di bario sono:

$BaCl_2$	197	Cal.
$Ba(ClO_2)_2$	148,4	»
$Ba(ClO_3)_2$	171,2	» [3]
$Ba(ClO_4)_2$	201,4	» [3]

per cui abbiamo

$$BaCl_2 + 2O_2 = Ba(ClO_2)_2 = 48,6\ \text{Cal.}$$
$$Ba(ClO_2)_2 + O_2 = Ba(ClO_3)_2 + 22,8\ »$$
$$Ba(ClO_3)_2 + O_2 = Ba(ClO_4)_2 + 30,2\ »$$

La serie è purtroppo incompleta mancando i dati per l'ipoclorito che non si conosce allo stato puro anidro.

Da cui si deduce che nei composti di differente grado di ossidazione del cloro la formazione è tanto meno endotermica o più esotermica quanto più alto è il grado di ossidazione. Ossia se si ha il fenomeno apparentemente paradossale che la introduzione dei successivi atomi di ossigeno ha luogo con sempre maggiore energia. Questi dati termochimici sono in perfetto accordo con la singolare regolarità indicata da Angeli [4] pei composti ossigenati dell'azoto e che cioè l'instabilità cresce col diminuire del grado di ossidazione: gli iponitriti sono infatti più esplosivi dei sali dell'acido nitroidrossilamminico, questi sono più esplosivi dei nitriti, i quali infine lo sono più dei nitrati. Nel nostro caso la regolarità si può osservare più completamente perchè si può determinare la variazione della tonalità termica per l'entrata successiva degli atomi di ossigeno nella molecola del cloruro di bario; confronto che non si può fare pei sali degli

[1] Ann. Chim. e Phys. (5) 5-1875 pg. 338; (5) 27-1882 pg. 218.

[2] Loc. cit.

[3] Berthelot, Termochimie 2-1897 pg. 251.

[4] Rend. Lincei (1894) vol. III, 1° semestre pg. 510: Chemiker Zeitung 1897 pg. 893.

acidi ossigenati dell'azoto la cui composizione non risponde ad uno schema così semplice.

Sarebbe anche molto interessante di poter stabilire come vada distribuita la quantità di calore nelle due molecole di ossigeno che portano alla formazione del clorito di bario. È ben verosimile che questa quantità di calore sia diversamente distribuita, e che sia differente la tonalità termica della formazione dell'ipoclorito dal cloruro di quella del clorito dall'ipoclorito; è cioè assai probabile che sia più endotermo il primo passaggio che il secondo. A conferma di quest'ultima deduzione, sarebbe necessario poter studiare il calore di scomposizione degli ipocloriti, ciò che ci riserbiamo di tentare appena possibile.

A complemento delle conclusioni tratte dai dati termochimici, è interessante rilevare il comportamento con solfocianato potassico che mette bene in evidenza la regola su esposta, che cioè i cloriti sono più fortemente esplosivi dei clorati; che i clorati siano alla loro volta più esplosivi dei perclorati è cosa nota già da lungo tempo.

Angeli ([1]) ha trovato che i nitriti e non i nitrati danno con solfocianato potassico miscugli che esplodono per riscaldamento. Noi abbiamo constatato che facendo cadere senza urto su del solfocianato potassico, anche grossolanamente polverizzato, un po' di clorito di bario in polvere, la reazione è così viva che si ha spontanea accensione del miscuglio; mescolando invece anche in mortaio del clorato di bario con del solfocianato potassico, non si ha nè accensione nè esplosione del miscuglio; questo si accende però tutto con leggera detonazione toccandolo con un bastoncino di vetro caldo. Mescolando infine del perclorato di bario con del solfocianato potassico e toccando il miscuglio con un bastoncino caldo, l'infiammazione avviene solo nei punti toccati e non si propaga al resto della massa come pel clorato; se il miscuglio viene tutto scaldato, allora la detonazione è più forte che per il clorato.

La reazione fra clorito di bario e solfocianato potassico in soluzione dà odore di composti di cianogeno e formazione di solfato di bario. Studieremo in seguito questa reazione.

([1]) Loc. cit.

Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova. Maggio 1915.

La cosidetta « legge della leva » nella teoria delle fasi e nella metellografia ed un lavoro italiano del 1788.

Nota di G. BRUNI.

(Giunta il 9 luglio 1915).

Negli ultimi tempi ho intrapreso alcune ricerche sulle origini della cattedra e del laboratorio di Chimica della Università di Padova e su di esse spero di poter presto riferire. Poichè queste origini coincidono quasi colla fondazione della Accademia di Scienze e Lettere in Padova, ho dovuto esaminare i primi volumi dei Saggi Accademici e scorrendoli mi è venuto sott'o chio il lavoro che forma l'oggetto della presente comunicazione. Poichè esso tratta e risolve una questione di cui solo negli ultimi anni è stata riconosciuta l'importanza pratica, mi è parso non privo di interesse rievocare questa primizia dei lavori di questa, che prima della fondazione dell'Istituto Veneto fu la più importante società scientifica della regione veneta.

Il lavoro non è già dovuto ad un mio predecessore, ma ad un professore di materia ben distante dalla Chimica e che questa, come altre Scienze, coltivava come amatore. Il P. Alessandro Barca (1) nato a Bergamo il 26 novembre 1741, morto ivi il 13 giugno 1814, chierico regolare somasco, fu dal Senato Veneto nominato nel 1777 professore di diritto canonico e di altre materie giuridiche nella nostra Università. Ma dalle sue pubblicazioni appare che egli siasi occupato più delle discipline fisiche che delle legali. Fu membro della suddetta Accademia e negli Atti della medesima si trovano, oltre a quello di cui qui si tratta, altri lavori sulla teoria della musica e sulla architettura.

La memoria di cui si tratta fu letta nella seduta del 6 maggio 1788 e pubblicata nei Saggi Accademici, Voi. III. parte I^a, a pag. 89 (1794) ed ha per titolo: « *Sopra un fenomeno osservato dal Sig. Bergman e le supersaturazioni chimiche* ». Essa prende infatti le mosse da un lavoro del celebre chimico svedese « De ferro et stanno igne com-

(1) Cenni biografici delli Accademici defunti — Nuovi Saggi dell'Accademia di Padova, Vol. I. (1817) pag. XXXIX.

mixti » pubblicato nel VI volume degli atti della Zocietà reale delle Scienze di Upsala (1780) e ripubblicato nel Vol. III degli « *Opuscula physica et chemica* » (Lipsia 1790).

Bergman aveva osservato che le leghe di ferro e stagno, entro un largo intervallo di concentrazione si separano in due strati liquidi reciprocamente saturi, i quali dopo solidificazione danno luogo a due regoli metallici distinti e, salvo un errore abbastanza considerevole nel valore numerico della composizione quantitativa dei due strati, aveva descritto il fenomeno con grande precisione, però in forma alquanto oscura,

Con meravigliosa chiarezza e con non minore precisione riassume invece il nostro P. Barca le osservazioni dello svedese e credo meglio riprodurre integralmente i periodi relativi.

« Chiamo l'attenzione vostra, D. A, ad un fenomeno osservato dal Sig. Bergman nelle misture di ferro e stagno da lui fatte alla descritta occasione; fenomeno nuovo, molto rimarchevole, e che può forse somministrar delle viste, ed illustrar la genesi d'altri fatti, e farli meglio conoscere di quello che sieno ora forse conosciuti. Ecco il fatto:

«1° Se il ferro, misto alla prima in poca dose collo stagno, non arriva a superare la vigesimaseconda parte dello stagno medesimo, risulta una mistura di stagno con tanto ferro, quanto se n'è adopeperato, ben fatta, uniforme, e che partecipa un poco delle qualità del ferro a proporzione della maggiore o minor dose che ne contiene.

« 2° Se si accresce nella mistura la dose del ferro fino ad oltrepassare la vigesima seconda parte dello stagno, e da questo termine fino a che la dose del ferro sia eguale, e quindi maggiore della dose dello stagno, senza peraltro arrivare a superarla del doppio, si divide sempre la mistura da sè nella fusione in due diverse porzioni, o regoli, a due diverse dosi di stagno e ferro. Nella prima porzione o stagno è bene ed uniformemente misto col ferro in proporzione di 22: 1; e nella seconda il ferro è bene ed uniformemente misto collo stagno in proporzione di 2:1.

« Le due porzioni poi variano in quantità rispettivamente alla dose di due metalli dentro i due limiti descritti disopra. Quando appena il ferro eccede la vigesimaseconda parte dello stagno, comincia appena a comparire la seconda porzione, nella quale il ferro è allo stagno come 2:1. Accrescendosi la dose del ferro, va ere–

scendo pure detta porzione, e diminuisce la prima, nella quale lo stagno è al ferro come 22 ; 1. Finchè, arrivando il ferro ad essere quasi in doppia dose dello stagno, comparisce più appena la prima porzione, e la mistura quasi intera è nelle dosi della seconda porzione.

« 3° Finalmente, se la dose del ferro è doppia di quella dello stagno, o maggiore, risulta una sola mistura di ferro con lo stagno, ben fatta, uniforme, e che partecipa sempre meno delle qualità dello stagno, quanto minore è la dose che ne contiene.

Ora lasciando a parte i due numeri, 1° e 3° della nostra descrizione, i quali altro non presentano negli estremi del fenomeno che il caso comune delle mistioni, ognun vede che la divisione della mistura in due parti è ciò, ch'io intendeva di proporvi qual fenomeno nuovo all'epoca delle esperienze del Sig. Bergman, e ben degno delle più serie vostre riflessioni ».

Il P. Barca si occupa qui di un lato importante del problema e cioè della quantità assoluta dei due strati, o come diremmo oggi, delle due fasi coesistenti e questa è la parte originale del suo lavoro. Questo problema era stato risolto dal Bergman nel solo caso speciale delle leghe di ferro e stagno. Il Barca si preoccupa invece di trovare formule generali valide per tutti i casi analoghi, le applica a discutere i risultati di Bergman ed a risolvere alcuni problemi speciali. Ecco le sue parole:

« Ma per ridurre a maggior precisione ancora un fenomeno di così grande importanza, si noti che il Sig. Bergman, ben comprendendo essere un affare di puro calcolo il determinare in esso per ogni caso le due porzioni rispettive, in cui si divide l'intera mistura colla fusione, ci diede a questo effetto delle formule, le quali sono molto lontane dall'essere, non che eleganti, nemmeno abbastanza comode a tutti gli usi che se ne potrebbero fare. Ad illustrazione però del fenomeno, e di tutti gli altri simili, noi faremo uso delle qui aggiunte formule costruite coi più semplici metodi, e di un uso facilissimo in tutti i confronti di questo genere.

« Sieno S, s le due sostanze;

« $X + Z$ sia la prima porzione, nella quale si uniscono le quantità X, Z delle due sostanze S, s in proporzione di $m : 1$;

« $x + z$, sia la seconda porzione, nella quale si uniscono le quantità x, z delle due sostanze S, s in proporzione di $1 : n$.

« Saranno:

$$X = \frac{m\,n\,S - m\,s}{m\,n - 1},\ Z = \frac{n\,S - s}{m\,n - 1},\ x = \frac{m\,s - S}{m\,n - 1},\ z = \frac{m\,n\,s - n\,S}{m\,n - 1}$$

« e in conseguenza:

$$X + Z = \frac{\overline{m\,n + n}\,.\,S - .\,\overline{m + 1}\,.\,s}{m\,n - 1}$$

« ed:

$$x + z = \frac{\overline{m\,n + n}\,.\,s - .\,\overline{m + 1}\,.\,S}{m\,n - 1}$$

« Quello che deduce il Sig. Bergman dalle due formole intralciate, particolari, e di limitato uso, consiste in osservare:

« 1. Che quando lo stagno è al ferro in proporzione di 22 : 1; si ha una mistura unica uniforme, e risulta = 0 la formula della seconda porzione, e non è nemmeno satura la mistura della prima: quando finalmente lo stagno è al ferro in proporzione minore di 22 : 1, risultano positivi anche i valori delle formule, e rappresentano le due porzioni del fenomeno.

« 2. Che quando il ferro non solamente arriva a superare lo stagno, ma il ferro è allo stagno in proporzione di 2 : 1, si ha di nuovo una mistura unica ed uniforme, quella della seconda porzione, e risulta = 0 la formula della prima porzione: quando il ferro è allo stagno in proporzione maggiore di 2 : 1, risulta negativa la formula della prima porzione, e non è nemmeno satura la mistura della seconda: quando finalmente il ferro è allo stagno in proporzione minore di 2 : 1, risultano positivi anche i valori delle formule, e rappresentano di nuovo le due porzioni del fenomeno.

« Applicati i supposti alle nostre due formule $X + Z$, $x + z$, se ne ravvisano a colpo d'occhio le conseguenze.

« Supposto $S = m\,s$; diventa $= 0$ la formula $x + z$.

« Supposto $S > m\,s$; diventa negativa; e positiva al contrario, supposto $S > m\,s$.

« Così la formula $X + Z$, la quale nei supposti di sopra è sempre positiva finchè $s > 2\,S$, diventa $= 0$, posto $s = 2\,S$; e negativa, se sia $s > 2\,S$.

« Ma non si restringe a queste sole determinazioni l'uso delle nostre formule. In esse sono distintamente rappresentate le quantità di ciascuna sostanza contenute in ciascuna porzione; e più altre cose

si possono con esse determinare più facilmente assai, che colle formole dal Sig. Bergman adoperate.

« Non dipartendosi colle ipotesi del nostro fenomeno, si faccia nei quattro valori di X, x, Z, z, m = 22, n = 2; ad S si sostituisca il peso dello stagno che si fonde, ad s quello del ferro: il valore di X sarà la quantità di stagno nella prima porzione; quello di Z la quantità di ferro nella porzione medesima; il valore x indicherà la quantità di stagno nella seconda porzione, quello di z la quantità di ferro nella porzione medesima.

« Si cerchi, a cagion di esempio, in quali dosi debbano fondersi i due metalli, perchè riescano eguali le due porzioni. Si faccia il valore di X + Z uguale al valore di x + z, e si avrà S : s : : m n + 2 m + 1 : m n + 2 n + 1; nel caso nostro, fatte le necessarie sostituzioni, stagno a ferro : : 89 : 49.

« Così si cerchi la rispettiva quantità delle due porzioni, supposto che si fondano dosi eguali dei due metalli.

« Nei due valori di X + Z, x + z si faccia S = s, e si avrà subito la rispettiva quantità cercata, la prima porzione cioè alla seconda : : m n + n — m — 1 : m n + m — n — 1 : : , fatte le necessarie sostituzioni, 23 : 66.

« Non credo qui necessario di applicare ad altri supposti le formule per trattenervi inutilmente di problemi e di risultati. Appariscano esse già abbastanza semplici, chiare, ed atte a qualunque uso ».

È ovvio che le formule di P. Barca possono applicarsi non solamente al caso di due strati liquidi reciprocamente saturi, ma anche a tutti i casi in cui due fasi di un sistema binario si trovino in equilibrio; e così: per due soluzioni sature limite con lacuna di miscibilità; per una soluzione binaria in equilibrio col suo vapore misto saturo a temperatura costante; per una soluzione in equilibrio pure a temperatura costante con cristalli misti e per altri casi analoghi.

La relazione stessa ha acquistato negli ultimi anni una certa importanza nella metallografia e si trova in parecchi trattati di questa nuovissima disciplina [1], solo in una forma un po' diversa.

Invece delle quantità assolute in peso usate dal Barca, Ruer impiega,

[1] R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung, (Leipzig, 1907) pagg. 53 a 55.
Martens-Heyn, Handbuch d. Materialienkunde. Bd. II-A, pagg. 26-27, (Berlin, 1912).

Riproduco la formulazione data a questa relazione da Ruer (l. c.). come generalmente si usa oggi, le quantità dei due componenti contenute in 100 parti della miscela binaria. Detta b la percentuale di uno dei due componenti nella miscela globale, a e c la percentuale dello stesso componente nelle due fasi limiti, M_a e M_c le quantità assolute di queste, si deduce:

$$M_a = 100\frac{c-b}{c-a} \text{ e } M_c = 100\frac{b-a}{c-a}$$

da cui il rapporto:

$$\frac{M_a}{M_c} = \frac{c-b}{b-a}$$

Se si usa una rappresentazione grafica in cui sull'asse delle ascisse si portano le concentrazioni percentuali, il rapporto fra le quantità assolute delle due fasi a e c è dato dal rapporto dei due segmenti che uniscono il punto b coi punti c e a. Per questa ragione Ruer chiamò questa relazione « *la legge della leva* », col qual nome essa è oggi nota fra i metallografi.

Cambiando ora la notazione di P. Barca in quella di Ruer si ha:

$$X+Z=M_a,\ x+z=M_c;\ S=100-b,\ s=b;\ m=\frac{100-a}{a},\ n=\frac{c}{100-c}$$

Introducendo ora nelle due equazioni di P. Barca per X + Z e x + z i valori succitati per m e n si ottengono senz'altro i due valori riportati per M_a e M_c.

Al calcolo numerico della massa delle due fasi il nostro Autore fa poi seguire alcune speculazioni teoretiche sulla natura delle forze di affinità che producono questi due gradi di saturazione delle leghe di ferro e stagno. Fa a questo proposito considerazioni che parrebbero affatto moderne sulla nessuna differenza sostanziale fra solvente e corpo sciolto. Egli osserva infatti che per comodità di linguaggio i due strati si chiamano rispettivamente ferro saturo di stagno e stagno saturo di ferro, ma aggiunge:

« ...... Chi dunque e in qual maniera potrà mai nel reciproco esercizio di questa forza distinguere la parte attratta dall'attraente, la parte saturata dalla saturante, se non per puro arbitrio di discorso e solamente per ispiegarsi alla maniera comune? ».

Nel seguito della memoria l'A. paragona questi due diversi gradi di reciproca saturazione dei due metalli (è questo fatto che egli contrariamente alla nomenclatura moderna designa col nome di *supersaturazione*) coi diversi gradi di *saturazione chimica*, ossia colle combinazioni multiple di due elementi. Queste considerazioni sono oggi cadute, poichè noi sappiamo oggi che per quest'ultimo caso vale la legge delle proporzioni multiple di Dalton ([1]), mentre pel primo si hanno variazioni continue di composizione delle due fasi limite.

Ma non dobbiamo dimenticare che in tali considerazioni teoriche il P. Barca si era trovato concorde con un Chimico di grande fama, Guyton de Morveau, che aveva presentato qualche giorno dopo il nostro (12 aprile 1788) una memoria su questo soggetto teorico all'Accademia reale di Torino. La memoria stessa fu poi pubblicata qualche tempo prima (1790) del volume dei padovani Saggi accademici e il P. Barca in una nota si scusa, insistendo sulla indipendenza di questi concetti speculativi ai quali egli attribuiva evidentemente ben maggiore importanza che non alla modesta regola che solo i metallografi moderni dovevano ritrovare più che un secolo dopo.

Io credo che la regola stessa, piuttosto che col nome pretensioso di *legge della leva*, potrebbe giustamente esser chiamata la *regola di P. Barca.*

Padova, aprile 1915.

Sulla benzolbisazofenolftaleina.

Nota di BERNARDO ODDO.

(IV sulle ftaleine).

(Giunta il 12 Luglio 1915).

Fra le reazioni di copulazione delle ftaleine con i diazoniosali mi ero riservato di descrivere quella fra fenolftaleina ed il diazonio composto dell'anilina, allo scopo di poter fissare, con questo termine più semplice, se si potessero ottenere, cambiando alcune condizioni di esperienza, dei prodotti diversi ([2]).

([1]) La legge delle proporzioni multiple fu enunziata la prima volta nel 1802.

([2]) Gazz. chim. ital., *43*, II, (1913); Vedi anche nota I. ibidem, *42*, II, 204, (1912).

Tale esplicita riserva però non è valsa per i Sigg. P. Schestakoff e Th. Nocken ([1]), come ho fatto notare nella mia ultima pubblicazione sulle ftaleine ([2]); essi inoltre non hanno creduto di rispettare, avendolo presentato come proprio, nemmeno lo scopo delle mie ricerche, diretto a stabilire la complicata per quanto discussa costituzione dei sali alcalini della fenolftaleina, dopo che aveva definito quella della sostanza libera ([3]). Ma ora v'ha dippiù. Ripetendo, come le avevo promesso, l'esperienza di copulazione in condizioni diverse, tra le quali anche quelle seguite dai suddetti AA., ho trovato che il prodotto definito a cui si arriva è sempre lo stesso e precisamente quello a p. di fus. 234-35° da me trovato ed accennato nella Nota precedente. Un prodotto a p. di fus. molto più basso di 189-90°, descritto dai sigg. S. e N. non si ottiene in nessuna condizione e non esiste.

Nella fretta quindi di voler descrivere il primo termine del gruppo delle bisazoarilftaleine, da me scoperto, malgrado, ripeto, avessi annunziato, di averlo già preparato e di averne rimandato la pubblicazione per approfondire più oltre quella ricerca, i sigg. S. e N. non seppero avere la pazienza o altro di purificare quanto proveniva dalla copulazione da loro tentata. Dopo questa dimostrazione potrei risparmiarmi di pigliare più oltre in considerazione il loro lavoro, se esso non si presentasse come uno degli esempi che ai fini della correttezza scientifica merita di essere illustrato.

I due suddetti chimici difatti, rispondendo ([4]) alla mia Nota di rivendicazione ([5]) cercano di giustificare la loro intromissione, asserendo che essi avevano concepito il piano del lavoro in modo affatto diverso dal mio.

Questa affermazione è altrettanto arbitraria quanto l'esistenza del loro preteso prodotto, e non saprei come meglio dimostrarlo che

([1]) Berichte, *1914*, pag. 331.
([2]) Gazz. chim. ital., *44*, I, 389, (1914).
([3]) Loco citato.
([4]) Berichte, *1914*, 1903.
([5]) Loco citato

riportando qui in nota (¹) quanto io mi proponeva di fare (e mi propongo ancora di continuare a fare) fin dalla mia prima comuni-

(¹) *Secondo Oddo* [Gazz. chim. ital,. *43*. II, 175 (1913)].

..... Lo studio delle ftaleine in soluzione alcalina si presenta sotto aspetti diversi anzitutto per la grande varietá delle ftaleine stesse; secondariamente per l'azione diversa che gli alcali esercitano su di loro a seconda la concentrazione e la temperatura.

Attenendomi per ora alla ftaleina del fenolo, ricorderò che la ben nota colorazione rosso viola si ha soltanto per soluzioni alcaline diluite. Ad essa si riferiscono tutte le formole date ai sali alcalini di fenolftaleina, (e dopo aver citate queste formole,....

.... In soluzione concentrata di alcali, la fenolftaleina presenta, come è noto, un comportamento diverso: aggiungendo un eccesso di alcali la colorazione scompare e ricompare o elevando la temperatura, ovvero neutralizzando, a poco, a poco, l'eccesso di alcali a temperatura ordinaria.

A temperatura bassa si può invece neutralizzare completameute con acido acetico diluito senza che la colorazione ricompaia. A spiegare questi fenomeni altre ipotesi ed altre formole sono state proposte, (e citata una fra queste formole).....

..... Seguendo intanto il concetto delle reazioni blande, da me usato per la fenolftaleina alio stato libero, (alludo alla mia prima Nota del 1912) ho pensato di studiare il comportamento con i diazonio-composti che si compie, come è noto, intorno a 0°. Cambiando opportunamente la con centrazione dell'alcali nelle soluzioni della fenolftaleina, si sarebbe avuto un mezzo per conoscere la natura della costituzione del sale formatosi, a seconda nel numero dei gruppi azoici

Secondo Schestakoff e Norken [Berichte, *46*, 331 (1914)].

Finora gli sforzi di ottenere, dalle soluzioni colorate dei sali di fenolftaleina, derivati dalla formola chino nica, in modo da avere una dimostrazione diretta della presenza di qnest'ultima in tali soluzioni, non furono coronati da successo. In seguito ad alterazioni di equilibrio fra la formola chiuonica e lattouica, vennero sempre ottenuti derivati della forma lattonica, che in genere sono più stabili di quelli del supposto isomero chinonico. Per tale stabilità si spiega perchè gli stessi metodi abbiano fornito buoni risulti nello studio di altri derivati tautomeri, per es., dell'ester acetacetico, dei β.dichetoni. menire si sono dimostrati inadatti ad ottenere la forma chiuonica bimetallica delle ftaleine.

Del resto finora per i detti scopi si sono impiegati esclusivamente reat tivi che potevano agire scambievolmente con gli atomi di ossigeno dei sali di ftaleina, cioè con i gruppi fenolico, lattonico o chinonico, vale a dire con quei costituenti della molecola la cui trasposizione determina la struttura delia formola tautomera. Naturalmente in tali condizioni viene disturbato nella soluzione l'equilibrio chinonico-lattonico, e la reazione avviene nel senso della formazione dell'anello lattonico più stabile. Risultati positivi con la formola chiuonica si potrebbero attuare soltanto valendosi di quei reattivi che sostituiscono unicamente gli atomi d'idrogeno nell'anello fenolico o lattonico e non reagiscono invece con i gruppi ossigenati. Inoltre è necessario che tale diazotazione si compia in soluzione

cazione che loro conoscevano, perchè venne da loro citata, e quanto essi ripeterono nella propria. Nè può ritenersi nemmeno una giustificazione l'aver voluto supporre che questa mia classe di prodotti avesse la struttura dissimmetrica (II), invece di quella simmetrica (I) che io aveva ad essi attribuito fondandomi sulla riduzione che ne ho descritto nella diamminofenolftaleina (III):

che sarebbero entrati nella molecola, e poco più avanti..... Così operando sono due i gruppi azoici che entrano nella molecola della fenolftaleina; tuttavia si formano assieme ai bisazocomposti che costituiscono i prodotti principali della reazione, dei prodotti secondari, che sono riuscito pure ad isolare, come mostrerò nella parte sperimentale.

Attenendomi per ora alle due formole più attendibili, la lattonica e la chinonica, i prodotti da me ottenuti, essendo dei bisazocomposti militano a favore della formola lattonica bifenolica dei sali e non della chinonica che avrebbe dato il monoazo. Non è da escludere tuttavia che, variando, o no, il rapporto dell'alcali. rispetto alla fenolftaleina, o la diluizione non si abbiano ad ottenere solo monoazocomposti. e questi assieme a bisazo, in seguito ad un vero stato di equilibrio che eventualmente potrebbe avvenire fra le diverse formole proposte.

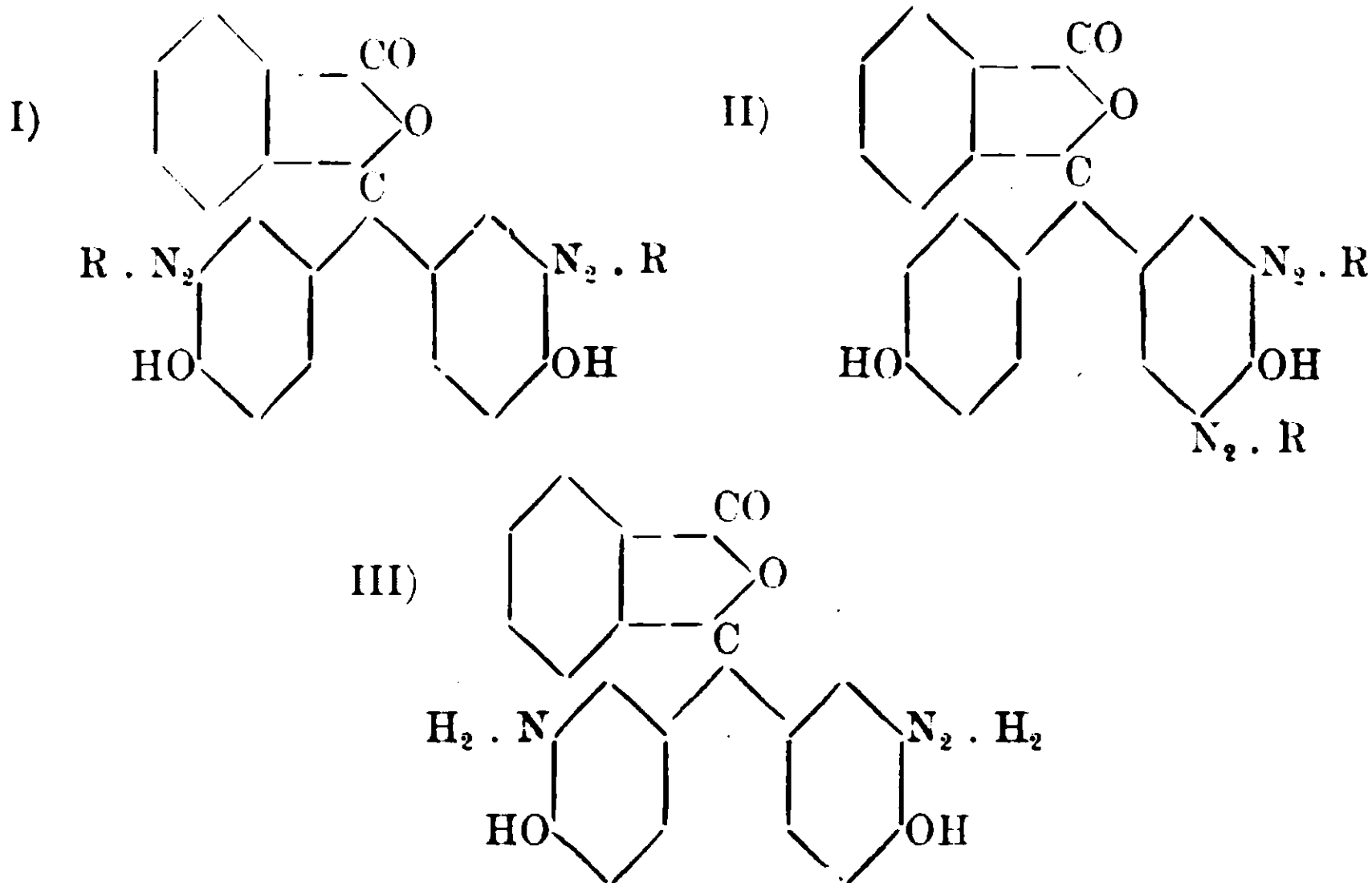
Si potrebbe inoltre pensare che la formazione dei bisazo avvenga sull'unico gruppo fenico della formola chinonica. Ma ciò riesce anzitutto poco verosimile. perchè tali bisazo si ottengono sempre in soluzione o-p. rispetto all'ossidrile, mentre nel nostro composto la posizione para è occupata.

alcalina e quanto è più possibile rapidamente. A tutte queste condizioni soddisfano i sali di diazonio, i quali si copulano unicamente con i nuclei fenolici delle ftaleine; poichè lo loro posizioni para sono sostituite devono, secondo le regole di copulazione, i diazogruppi entrare in orto rispetto agli ossidrili fenolici. Con ciò per azione di un eccesso di diazoniobenzone su una soluzione alcalina di fenolftaleina, nel caso che esso contenga quantità considerevoli del sale bimetallico lattonico è da aspettarsi la formazione di tetrazofenolftaleina. Nel caso invece si abbia a fare con la formola chinonica si dovrebbe formare una bisazofenolftaleina, nella quale ambedue gli azogruppi si trovano nello stesso nucleo fenolico. Le esperienze hanno dimostrato che nella copulazione si forma circa il 40 % della benzolbisazofenolftaleina, la quale può derivare unicamente dalla formola chinonica bimetallica; non siamo riusciti ad isolare dal prodotto della reazione altri azoderivati allo stato puro.

Dov'è quindi la diversità nel modo di aver concepito il lavoro, se non nella incongruenza fra le loro premesse e la parte sperimentale? Essi mirano ad ottenere, mediante un eccesso di sale di diazonio una tetrazofenolftaleina, praticamente invece il rapporto fra fenolftaleina e diazonio-sale è

I) CO O C $R . N_2$ $N_2 . R$ HO OH

II) CO O C $N_2 . R$ HO OH $N_2 . R$

III) CO O C $H_2 . N$ $N_2 . H_2$ HO OH

Ed invero tale pretesto avrebbe avuto un certo valore se fossero trascorsi degli anui dalla pubblicazione deila prima mia memoria, e non soltanto dei mesi, e se io avessi da parte mia esuarita la ricerca, e non viceversa nel suo pieno sviluppo tanto da essermi astenuto dal descrivere il primo termine, per quanto già lo conoscessi.

Non hanno pensato poi i Sigg. S. e N. che la strada che essi tentarono di battere era perfettamente quella che io aveva già percorso, cioè preparazione del bisazo e riduzione nella diammina.

di 1 della prima per 2 del secondo, cioè quelli da me impiegati finora. Ottengono così un bisazocomposto, concludendo che non può derivare che dalla forma chinonica nella quale ambedue gli azcgruppi si trovano nello stesso nucleo fenolico; e più precisamente che la forma chinonica si trovi in soluzione alcalina, mentre allo stato libero si ha la forma lattonica. Ragionando in questo modo non si accorgono nella contraddizione in cui cadono con quanto hanno detto fin da principio riguardo cioè alla possibilità di [illegible] derivati della formola chinonica della fenolftaleina: la escludono senza alcun apparente dato di fatto.

Termino questa lunga nota col mettere in avviso il lettore che il periodo di S. e N. che suona: « .... per mancanza di spazio noi tralasciamo dal rispondere a quelle obbiezioni del sig. Oddo che si riferiscono ad un lavoro a noi sconosciuto, giacente nella Segreteria dell'Università di Pavia » non ha il significato che loro si ripromettono. Ho voluto citare questa tesi di laurea per eccesso di zelo, e ciò che in essa vi è contenuto l'ho sunteggiato nella mia Nota pubblicata nella Gazzetta del 1913 e che gli AA. non hanno potuto fare a meno di affermare che conoscevano.

Avrebbere potuto se mai incominciare il loro lavoro a questo punto. dove io avevo fatto sosta nella prima Nota, per cercare di dimostrare che in detta diammina (che poteva prepararsi pura o col metodo da me descritto o riducendo il dinitrocomposto corrispondente. come si faceva prima) gli amminogruppi erano legati al medesimo nucleo benzenico e non a due come si ammetteva in letteratura.

Un lavoro di questa specie, se accuratamente ed abilmente eseguito e senza fretta, sarebbe potuto riuscire utile anche per le mie ulteriori ricerche in quel mio gruppo di sostanze. Invece i Sigg. S. e N. passano da un prodotto di copulazione impuro ad una base che non hanno pensato di purificare e trattano questa con acido nitroso e proclamano come derivato del pirogallolo il prodotto ossidrilato non meno impuro ottenuto, avvalendosi di analogie discutibili forse non meno di quelle dei prodotti in esame.

Se essi si danno la cura di leggere i miei lavori sulle ftaleine e se avranno la pazienza di aspettare, potranno accorgersi che per lavorare in questo campo occorrono ben altre cure di quelle ch'essi seppero mettere in uso sia per separare i prodotti puri definiti, sia per svelare la posizione degli atomi o radicali nelle molecole con metodi sensibili d'indagine o di demolizione. Quando avrò annunziato finito il mio studio sarò lieto se vedrò che qualche cosa di diverso o di nuovo avranno saputo aggiungere alla mia ricerca.

Era mia intenzione di pubblicare questo lavoro sulla bisazofenolftaleina dopo averne studiato pure l'azione dell'acido nitroso sulla diammino pura. Però essendo, dagli ultimi di marzo, chiamato a servire la Patria, e quindi costretto a smettere il lavoro chimico per un tempo indefinibile, pubblico quanto ho osservato finora, ad evitare che nel frattempo gli errori pubblicati dai Sigg. S. e N. trovassero posto in letteratura. Ciò tanto più perchè riguarda la descrizione, come ho detto, del primo termine della nuova serie di prodotti da me ottenuti

Nel lavoro che pubblico ho voluto studiare la copulazione del cloruro di diazobenzene con la fenolftaleina. Anzitutto nelle condizioni pubblicate per le altre bisazoftaleine da me descritte, cioè in ambiente alcalino fino all'ultimo. Era stato infatti col cloruro di diazobenzolo che aveva ottenuto in quel modo la prima copulazione ed il primo prodotto puro.

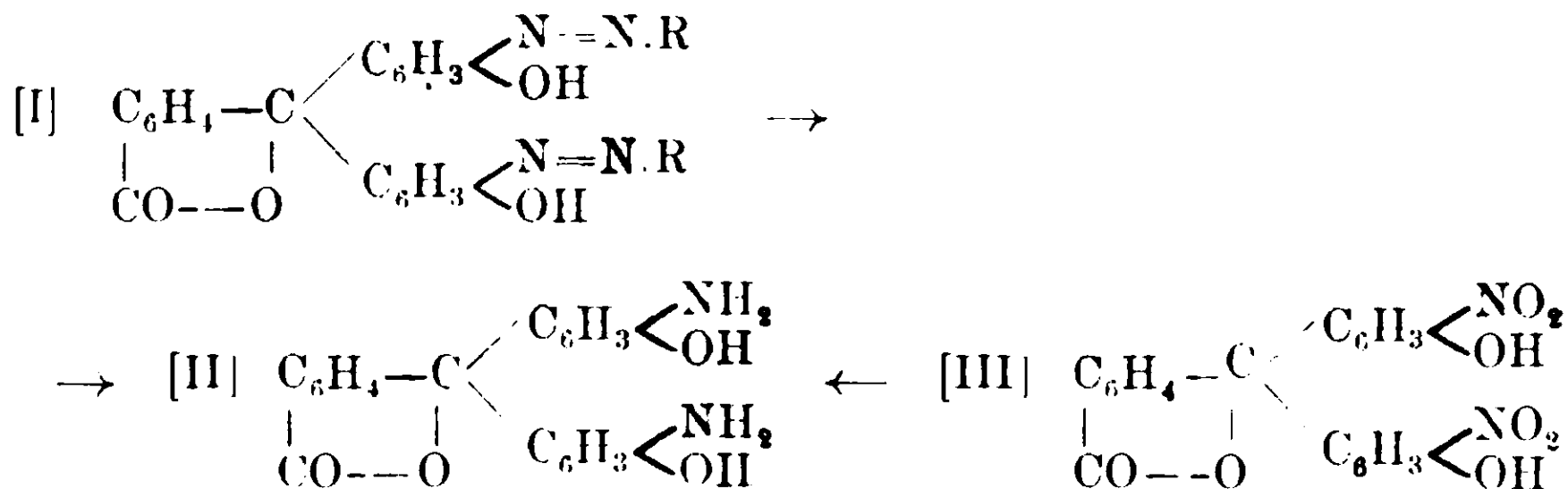
Ho ripetuto poi la preparazione in ambiente prima alcalino e che diventò leggermente acido a reazione finita; infine ho rifatto la preparazione seguendo fedelmente i rapporti e le modalità usate da S. e N.. Il raffreddamento intorno a 0° delle sostanze reagenti si eseguì nei primi due casi esternamente, in modo da non alterare le concentrazioni. Il prodotto ottenuto nelle due prime copulazioni fu sottoposto ad una serie di cristallizzazioni frazionate, usate metodicamente, impiegando como solventi l'alcool, la miscela di alcool e benzolo, ed infine il benzolo. Procedimento analogo si applicò al prodotto ottenuto nella terza prepazione, dopo avere espletato il metodo di purificazione indicato da S. e N.. Nelle varie frazioni ottenute se ne pigliava il p. di fus., e, quando non erano troppo piccole, si ritornavano a cristallizzare frazionatamente finchè questo diventava costante e la forma cristallina ben definita.

Il numero dei frazionamenti e delle crìstallizzazioni che si dovettero eseguire variò da un metodo di preparazione all'altro, e così pure il punto di fusione non costante delle varie frazioni, ma in ogni copulazione dopo ripetute cristallizzazioni pervenni sampre ad un unico prodotto principale col p. f. 234-35°. Di questo ne preparai l'acetilderivato per ebollizione con anidride acetica, e si presentò ben cristallizzato e a p. f. 204°. Se delle principali frazioni a p. di fus. anche inferiori e di molto a 234-35° ne preparava l'acetilderivato, tutte fornivano il medesimo composto a p. di fus. 204°. Data tuttavia la disparità non indifferente nei punti di fusione che presentavano le frazioni diverse, credo che si debba concludere che nelle copulazioni con i sali di fenolftaleina, dei diazonio per ciascuna base di partenza tenda a formarsi un miscuglio di differenti composti, i più dei quali debbono considerarsi come termini di transizione verso un composto stabile che è appunto il bisazo precedentemente ed ora descritto.

Altri prodotti stabili si formano ma in piccola quantità, e così nella reazione eseguita mantenendo l'ambiente alcalino tino alla fine, ho potato ottenere anche col cloruro di diazobenzene un altro prodotto a punto di fusione 208° che si separa acidificando le acque madri della preparazione.

Tutti questi bisazo [I] danno facilmente un biacetilderivato; tutti vengono ridotti dalla fenilidrazina nella comune base diamminofenolftaleina [II]:

$$[I] \quad \begin{array}{l} C_6H_4-C \\ | \quad\quad | \\ CO--O \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 < {}^{N=N.R}_{OH} \\ \diagdown C_6H_3 < {}^{N=N.R}_{OH} \end{array} \longrightarrow$$

$$\rightarrow [II] \begin{array}{l} C_6H_4-C \\ | \quad\quad | \\ CO--O \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 < {}^{NH_2}_{OH} \\ \diagdown C_6H_3 < {}^{NH_2}_{OH} \end{array} \longleftarrow [III] \begin{array}{l} C_6H_4-C \\ | \quad\quad | \\ CO--O \end{array} \begin{array}{l} \diagup C_6H_3 < {}^{NO_2}_{OH} \\ \diagdown C_6H_3 < {}^{NO_2}_{OH} \end{array}$$

che si mostra identica a quella preparata per riduzione, con cloruro stannoso, della dinitrofenolftaleina, alla quale si era attribuita finora la formola strutturistica simmetrica [III]. Se poi ad essa spetti la formola dissimmetrica, secondo quanto hanno opinato S. e N., e perciò anche debba attribuirsi la medesima formula dissimetrica alle bisazofenolftaleine lo dimostrerò con quella cura che l'argomento merita appena sarò in grado di ritornare alle ricerche chimiche.

PARTE SPERIMENTALE.

I.

Diazotazione della fenolftaleina in ambiente alcalino.

Gr. 10,35 di nitrito sodico sciolti in cc. 50 di acqua vennero versati su una soluzione ugualmente fredda di fenolftaleato potassico (da gr. 15,9 di fenolftaleina e gr. 16,8 di idrato potassico in cc. 150 di acqua). Si ebbe prima una colorazione rosso-sangue e poi, pur mantenendosi il liquido sempre alcalino, un precipitato rosso-mattone. Si filtrò subito dopo alla pompa, e si lasciò asciugare il precipitato all'aria, dopo averlo lavato con acqua. Allo stato grezzo fuse a 38°. Una determinazione di alcalinità nel liquido filtrato diede gr. 2,88 di KOH rimasta libera su quella impiegata; per successiva acidificazione si ebbe poi un abbondante precipitato di color giallo-bruno, che raccolto, lavato ed asciugato fuse allo stato grezzo a 104°. Infine dalle acque madri acide di quest'ultimo prodotto si depositò dopo alcuni giorni un prodotto cristallino di color rosso-vivo brillante con punto di fusione di 208°.

Le due porzioni principali a punto di fusione vicino vennero riunite e per purificarle vennero prima lavate, ripetutamente, con piccole porzioni di alcool bollente. In questo modo si potè separare

una parte facilmente solubile da un'altra che lo è difficilmente e che è colorata in giallo. Questa cristallizzata, frazionando il più che sia stato possibile, prima da alcool e benzolo e poi da solo benzolo, fornì delle porzioni diverse alcune a punto di fusione costante e lo stesso per tutte di 234-35°: prodotto colorato in giallo-canarino di aspetto setoso; ed altre più piccole ad a punto di fusione variabile ed al di sotto di 234-35°, le quali però bollite con anidride acetica diedero, dopo nuovi frazionamenti lo stesso acetilderivato del prodotto suddetto fondente a 234-35°.

La porzione che venne disciolta dall'alcool fu ancora di più difficile purificazione, e dalle numerose frazioni eseguite, non si è arrivato ad isolare che della fenolftaleina ed altri prodotti gialli, i quali o direttamente mediante il loro punto di fusione, o per mezzo di quello dell'acetilderivato si sono mostrati identici alla porzione principale.

1) Sostanza impiegata gr. 0,1372: CO_2 gr. 0,3678; H_2O gr. 0,0570.

2) Sostanza impiegata gr. 0,1646: CO_2 gr. 0,4410; H_2O gr. 0,0676.

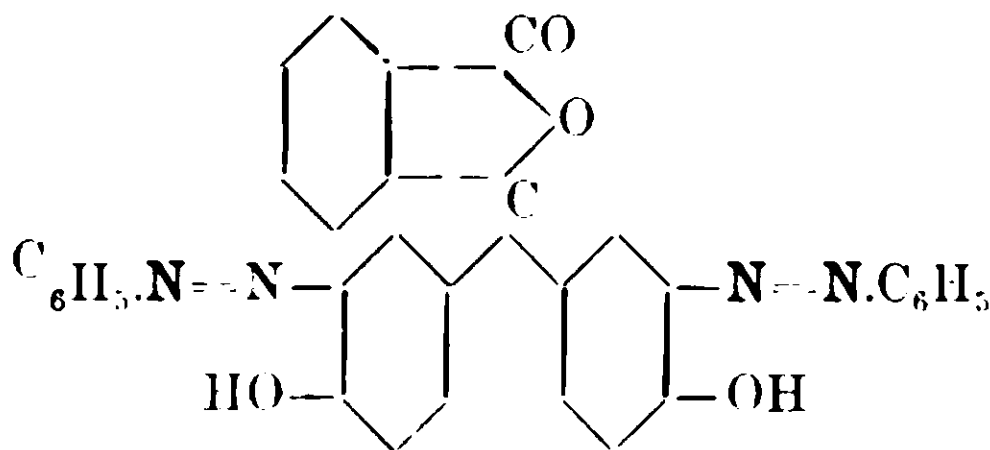
3) Sostanza impiegata gr. 0,1219: N cc. 10,90 a 16° e 745 mm. di pressione.

	Trovato %:			Calcolato per $C_{32}H_{22}O_4N_4$:
	I	II	III	
C	73,11	73,07	—	72,98
H	4,61	4,56	—	4,21
N	—	—	10,38	10,64

Corrisponde quindi alla benzolbisazofenolftaleina, mentre per un monoazocomposto si ha:

$C_{26}H_{18}O_4N_2$: C % 73,91
H » 4,28
N » 6,63

Come per i termini già descritti la sua formola strutturale simmetrica è la seguente:

CO
O
C
$C_6H_5.N=N-$ … $-N=N.C_6H_5$
HO— … —OH

La benzobisazofenolftaleina è solubile a caldo facilmente in benzolo, acetone e toluene; è insolubile o quasi in etere di petrolio; difficilmente solubile in alcool e ligroina; negli idrati alcalini è pure molto poco solubile. Per purificarla, dopo il lavaggio con alcool, conviene anche precipitarla con etere di petrolio dalla sua soluzione toluica e poi ricristallizzarla da un miscuglio di alcool e benzolo.

Acetilderivato $C_{32}H_{20}N_4O_4(CO.CH_3)_2$. — Si ottiene facendo bollire per circa sei ore la benzobisazofenolftaleina con anidride acetica e piccole quantità di acetato sodico fuso. Scomponendo in seguito con acqua l'eccesso dell'anidride si ha un precipitato polverulento che cristallizzato dal benzolo e poi dall'alcool anidro si presenta in bellissimi cristalli lucenti, colorati in giallo-arancio a p. di fus. 204°.

Sostanza impiegata gr. 0,1582: N cc. 12,50 a 15° e 755 mm. di pressione.

Calcolato per $C_{36}H_{26}O_6N_4$: N 9.18. Trovato %: N 9,14.

La determinazione del numero di acetili diede:

Sostanza impiegata gr. 0,8462: $CH_3.COOH$ gr. 0,16229.

	Calcolato per	
	$C_{36}H_{26}O_6N_4$	$C_{34}H_{24}O_5N_4$
Trovato %	(*Diacetilderivato*)	(*Monoacetilderivato*)
—(CO.CH$_3$) 13.74	14,10	7,57

Il prodotto di saponificazione è identico al prodotto di partenza avente il punto di fusione 234 35°; come per i termini già descritti, il dosaggio alcalimetrico venne eseguito precipitando prima completamente il composto della saponificazione, che dava un liquido fortemente colorato. con un eccesso di soluzione $\frac{N}{2}$ di H_2SO_4. Lo separai per filtrazione, lavandolo più volte con acqua, e nelle acque filtrate incolori, neutralizzai l'eccesso di H_2SO_4 con una soluzione pure $\frac{N}{2}$ di KOH, impiegando come indicatore la fenolftaleina.

Ho ricordato che dalle acque madri acide del prodotto principale di copulazione si deposita dopo alcuni giorni un prodotto cristallino colorato in rosso-vivo brillante che presenta un punto di fusione 208°. Anche dalle acque madri acide delle altre copulazioni già descritte ottenni allora dei piccoli precipitati cristallini. Ma ciò che è da no-

tarsi è che sembra essere un prodotto identico per tutte. Infatti dalle acque madri della p-toluolbisazofenolftaleina, ho descritto allora quel prodotto come colorato in rosso-vivo brillante, ed a punto di fusione 207°-210° invece di 208° trovato ora con la benzolbisazofenolftaleina. Analogamente dalle acque madri dell'o-nitrobenzolbisazofenolftaleina, dico anche allora che si ottiene per acidificazione un piccolo deposito cristallino che presenta un punto di fusione pure vicino a 207°-210°. Se si tratta in tutti e tre i casi di un prodotto unico, non deve pigliar parte nella sua costituzione il radicale della base che fornisce il diazonio; quindi deve trattarsi di un derivato della fenolftaleina che non mancherò di studiare.

II.

Diazotazione della fenolftaleina con reazione finale leggermente acida.

La soluzione fredda del cloruro di diazoniobenzene, ottenuta usando la stessa quantità di reagenti e la stessa concentrazione adoperata nella copulazione precedente, venne versata, a poco a poco, ed agitando in una soluzione fredda di fenolftaleato di potassio (da gr. 15,9 di fenolftaleina e gr. 11,2 di idrato potassico in cc. 150 di acqua). Dopo avere aggiunto poco più della metà del cloruro di diazobenzolo, la colorazione della fenoftaleina scomparve e si potè allora più nettamente osservare un precipitato colorato in giallo. Consumato tutto il diazoniocomposto, subito dopo si filtrò e si lavò alla pompa.

Una determinazione di acidità nel liquido filtrato condusse solo a gr. 0,30 di acido cloridrico che rimase libero sul totale impiegato.

Per la purificazione del prodotto si usarono gli stessi solventi e le stesse modalità usate col prodotto della prima preparazione. Si ottenne anche qui come prodotto principale quello fondente a 234-35° e con l'acetilderivato a p. di fus. 204°.

III.

Diazotazione della fenolftaleina secondo S. e N.

I rapporti fra i corpi reagenti corrispondono quasi a quelli usati nella diozotazione precedente; variano invece alcune modalità spe-

cialmente sul metodo di purificazione, che ho fedelmente eseguito per decidere dell'esistenza del prodotto di S. e N.

Diazotai nel solido modo gr. 4,65 di anilina (2 mol.), e la soluzione ottenuta l'aggiunsi lentamente ed agitando su una soluzione, mantenuta egualmente a 0° con dei pezzettini di ghiaccio, di fenolftaleato di potassio preparata secondo S. e N. da gr. 7,90 di fenolftaleina e gr. 79 di idrato potassico. In seguito si trattò con acido cloridrico, ed il precipitato giallo-bruno formatosi venne prima lavato con acqua e poi asciugato in stufa a 110°. Si ottenne una massa quasi nera che venne polverizzata ed esaurita con benzolo caldo. Si distillò fino a secco la soluzione benzolica ed il residuo si cristallizzò quattro volte dall'acido acetico. Operando in questo modo, si sarebbe dovuto ottenere, secondo S. e N., un prodotto a p. di fus. costante di 189°-190°; invece non si arriva che ad un p. di fus. intorno a 131°. Ho dovuto quindi a questo punto ripetere su di esso lo stesso metodo di purificazione usato nelle preparazioni precedenti, ed omettendo di dire, per brevità, dei diversi frazionamenti eseguiti, sono arrivato per ultimo allo stesso mio primo prodotto a p. di fus. 234-35°.

Pavia, Istituto di Chimica generale della R. Università, luglio 1915.

Influenza del nucleo pirrolico sulla formazione della clorofilla

Nota preliminare di GINO POLLACCI e BERNARDO ODDO

(Giunta il 12 luglio 1915)

Dai numerosi lavori che si sono eseguiti, sia sul pigmento del sangue dei vertebrati, sia su quello delle foglie, emergono sopratutto due fatti, la presenza cioè, nelle loro molecole, di un elemento metallico, il ferro nell'uno ed il magnesio nell'altro, legati ad un complesso di natura organica; e le relazioni di costituzione che si sono riscontrate specialmente nei loro prodotti di degradazione [1].

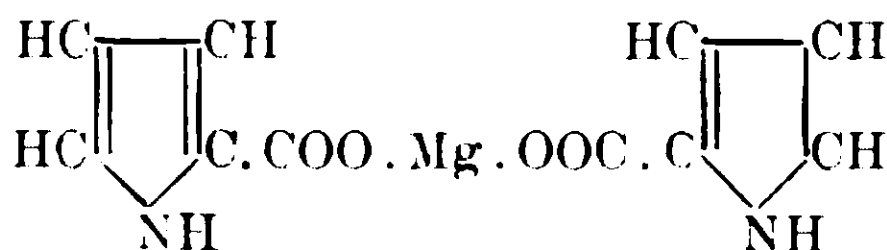
[1] Fra lavori più recenti vedi: Fischer e Bartholomäus, Berichte. *94* 3313 (1911); *45*, 466 e 1879 (1912); Willstätter e Asashina, Liebig's Annalen,

Ambedue conducono, per riduzione, agli emopirroli, e, per ossidazione, all'acido ematinico ed all'imide metiletilmaleica; per cui ne è sorta la supposizione che fra la composizione chimica della clorofilla, e quella dell'emoglobina debba esistere un'analogia; inoltre, che ciascuno dei due metalli agisca rispettivamente come catalizzatore nella trasformazione dell'acido carbonico in sostanze amidacee e nel ciclo di trasformazione del sangue venoso in arterioso.

Se però dall'analogia di composizione chimica vogliamo passare all'indagine sulla funzione dei due pigmenti, sembra ovvio, come ha fatto osservare recentemente uno di noi [1], che si debba tener conto, non solo dei due elementi metallici, ma anche del nucleo pirrolico per la caratteristica mobilità dei suoi idrogeni metinici ed imidico che ora gli conferiscono un carattere nettamente fenolico, ora invece lo rendono tale da poter formare sali come la pirrolidina.

In relazione a questo concetto ci è parso non privo d' interesse stabilire quale influenza potesse esercitare un composto pirrolico nella formazione della materia colorante delle foglie, per la quale è nota invece l'azione singola e concomitante di alcuni elementi, non esclusi il magnesio [2] e il ferro.

Interessandoci a tal uopo di poter disporre di un prodotto pirrolico solubile in acqua, abbiamo preparato il sale magnesiaco dell'acido α-pirrolcarbonico. Questo sale non era ancora conosciuto; cristallizza con due molecole di acqua e corrisponde alla formula normale seguente:

```
HC——CH                 HC——CH
HC    C.COO.Mg.OOC.C    CH
   NH                    NH
```

385, 188 (1911); Wilstätter e M. Fischer, Zeit. physiol. Chem. *87*. 431 (1918); Willstätter e Forsen, Liebig's Ann. *396*, 180 (1913); Küster, Zeit. physiol. Chem. *82*, 463 (1912; Nencki, Zeit. physiol. Chem. *30*, 884 (1911); Zalescki, Berichte, *45*, 1687 (1913).

[1] B. Oddo, Gazz. chim. ital. *44*, II, 268 (1914).

[2] Eva Mameli, Sulla influenza del magnesio sopra la formazione della clorofilla (Atti ist. bot. di Pavia, XV, 151) — Il magnesio nelle piante albicate e clorotiche (Acc. dei Lincei, XXXIV, 262) — Influenza del fosforo e del magnesio sulla formazione della clorofilla (ibid. XXIV, 755).

Le esperienze da noi finora eseguite e che ci ripromettiamo di descrivere più estesamente in seguito, assieme coi dettagli di preparazione del pirrolcarbonato magnesiaco, si limitano alle seguenti.

Da prima si è cercato quale fosse la quantità precisa di pirrolcarbonato magnesiaco sciolta in acqua che veniva tollerata da piante appartenenti a specie diverse. Fra l'altro si è potuto stabilire che la *Zea Mays* vegeta ancora bene in soluti nei quali il suddetto sale magnesiaco è nella proporzione del 0,50 per mille. Oltrepassando tale dose, si nota un'azione nociva del sale sullo sviluppo delle piantine, i cui tessuti degli apici radicali, osservati al microscopio, mostrano una netta plasmolisi.

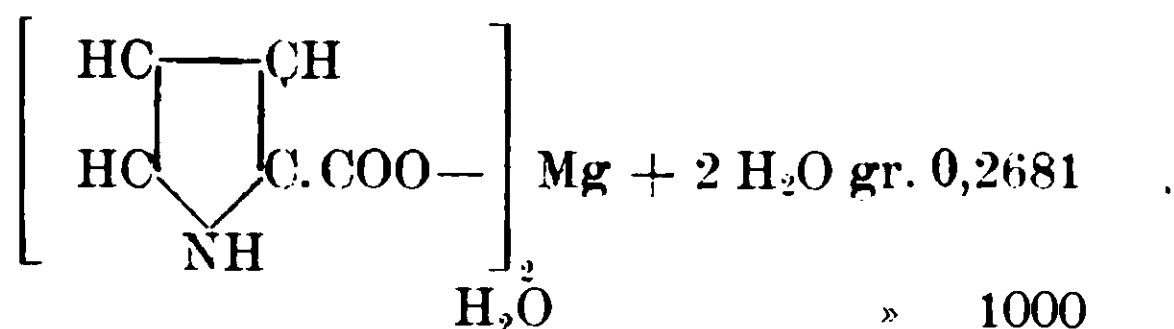
I tessuti sono invece normali nelle piantine nate dai semi messi a germinare in soluto acquoso di pirrolcarbonato magnesiaco in cui tale sale è in dose inferiore al 0,50 per mille.

Trovata la dose tollerata, si misero semi di *Zea Mays* a germinare in soluti aventi le seguenti composizioni:

	$Ca(NO_3)_2$	gr.	1,00
Seme A,	$(NH_4)_2SO_4$	»	0,25
	KNO_3	»	1,00
	KH_2PO_4	»	0,25
	H_2O	»	1000

	$Ca(NO_3)_2$	gr.	1,00
Seme B.	$(NH_4)_2SO_4$	»	0,35
	KNO_3	»	1,00
	KH_2PO_4	»	0,25

$$\left[\begin{array}{l} HC\text{——}CH \\ HC\quad C.COO- \\ \quad NH \end{array}\right]_2 Mg + 2\,H_2O \text{ gr. } 0{,}2681$$

H_2O » 1000

Si è avuto cura che i sali e l'acqua usati mancassero completamente di ferro.

La quantità di pirrolcarbonato magnesiaco aggiunta al soluto nutritivo pel seme B corrisponde a gr. 0,0247 di magnesio per 1000 gr. di acqua, che è la quantità di tale elemento contenuta nei liquidi nutritivi solitamente usati per le colture artificiali.

Il seme ci ha dato una piantina che, dopo 20 giorni di sviluppo, ha solo le prime due foglie con una debole quantità di clorofilla; tutte le altre sono perfettamente eziolate.

Il seme B, al contrario, dopo egual tempo di sviluppo, ha formato una piantina con tutte le foglie colorate normalmente in verde e con uno sviluppo per lo meno tre volte maggiore di quello della piantina del seme A, benchè anche la soluzione nutritizia somministrata a qualche seme mancasse completamente di ferro.

Per quanto tali esperienze necessitino di ulteriore conferma, tuttavia, dato il loro interesse, abbiamo creduto per ora opportuno di pigliar data, proponendoci di continuarle dopo la guerra.

Pavia, Laboratori di Botanica e di Chimica generale della R. Università, giugno 1915.

Ricerche intorno a sostanze aromatiche contenenti iodio plurivalente — (Nota X)

(Di alcuni composti particolari ottenuti nella reazione di Sandmeyer applicata a derivati della naftalina).

Nota di L. MASCARELLI e G. MARTINELLI

(Giunta l'8 Luglio 1915)

Abbiamo avuto occasione, durante le ricerche sulla tendenza dei derivati dinaftilici a formare nuclei pentaatomici contenenti un atomo di iodio plurivalente [1], di preparare in buona quantità l'α-nitro-β-iodionaftalina ed abbiamo notato la formazione di alcuni prodotti, che ci pare interessante di far rilevare.

L'α-nitro-β-iodionaftalina fu già preparata da Meldola [2] sostituendo, col solido processo di Sandmeyer, il gruppo aminico della α-nitro-β-naftilamina con lo iodio. Più tardi venne ripreparata da Vesely [3] con procedimento analogo. Essa fonde a 88°,5.

(1) L. Mascarelli e G. Brusa, Rend. R. Acc. Lincei *1913*, II, 494 e Gazz. Chim. It, *1914*. I. 549; L. Mascarelli e M. Negri, Rend. R. Acc. Lincei *1913*, II, 498 e Gazz. Chim. It. *1914* I. 556.
(2) Journ. Chem. Soc. London *47*. 520 (1885).
(3) Ber. d. d. ch. Ges. *38*. 138 (1905).

Siccome noi avevamo bisogno di trasformare in iododerivato molta α-nitro-β-natlilamina, così ci parve che l'operare in soluzione solforica, come fece Meldola, richiedesse troppo tempo per la poca solubilità del solfato corrispondente. Abbiamo quindi voluto compiere la reazione diazoica in soluzione cloridrica. Così facendo non abbiamo trovato nel prodotto della reazioné α-nitro-β-iodionaftalina, ma abbiamo invece isolato due prodotti.

Uno di questi è solubile in etere, alcool e negli ordinari solventi organici, contiene iodio, così che poteva ritenersi α-nitro-β-iodionaftalina, senonchè, per quanto si procedesse alla purificazione, il suo punto di fusione non si elevò al disopra di 83-84°. L'analisi dimostrò che esso non contiene azoto, ma ha la composizione richiesta dalla $C_{10}H_6Cl\,J$. Pel suo modo di formazione e per quanto vedremo più sotto, noi riteniamo che si tratti con ogni verosomiglianza di α-cloro-β-iodionaftalina, sebbene non possiamo confrontare le sue proprietà, perchè tale composto non è descritto nella letteratura e noi non abbiamo ancora avuto tempo di prepararlo per altra via.

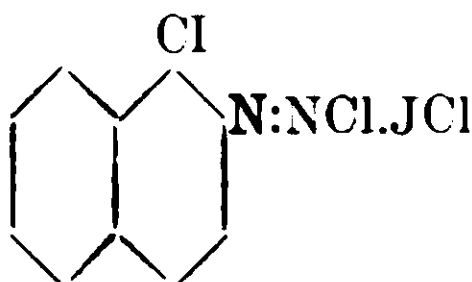
L'altro prodotto invece, pur contenendo iodio nella molecola, non presenta per nulla i caratteri dei iodioderivati organici. Esso è costituito da una polvere gialla, insolubile in etere, alcool, acqua ; si decompone facilmente a contatto coll'acqua, specie a caldo, con sviluppo abbondante di gas; si scioglie invece a caldo e senza decomposizione nelle soluzioni acquose di cloruro di sodio e di acido cloridrico, da cui poi cristallizza in belle scagliette giallo-oro e fondenti con decomposizione a 146-148°.

La sua composizione centesimale corrisponde a quella che si calcola per la $C_{10}H_6N_2Cl_3I$. Dal suo contegno si può arguire, che esso contiene ancora intatto il gruppo diazoico.

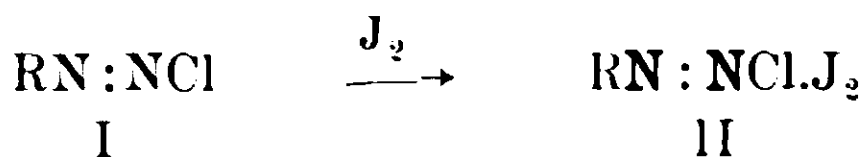
Abbiamo trovato in un brevetto di Froehlich [1] che i derivati diazoici sono in grado di formare composti doppi col monocloruro di iodio, quando alla soluzione dei cloruro del diazocomposto si aggiunga a 0° una soluzione cloridrica di monocloruro di iodio. Questi prodotti di addizione sono cristallini, gialli, insolubili, non esplosivi, si decompongono a contatto coll'acqua svolgendo gas, insomma hanno tutte le proprietà del nostro prodotto fondente a 146-148°. La mancanza

[1] D. R. P. 87970; C. *1896* II. 1069.

poi del gruppo nitrico in questo prodotto ci fa pensare ad una possibile sua sostituzione mediante un atomo di cloro, per cui non esitiamo ad assegnargli la formula:

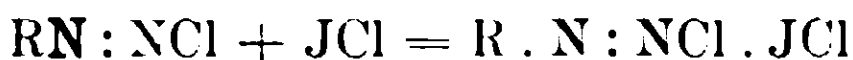
$$C_{10}H_6(Cl)N:NCl.JCl$$

Sarà forse ancora necessario di stabilire la vera posizione dei due gruppi sostituenti.

Gli studi di Hantzsch ([1]) sui diazoperaloidi ci dànno modo di interpretare, come nelle nostre condizioni si possa formare l'aggruppamento $-N:NCl.JCl$, poichè il cloruro del diazoderivato I a contatto collo iodio, che si libera abbondante durante l'aggiunta del ioduro potassico, tende a formare il prodotto II:

$$\underset{\text{I}}{RN:NCl} \xrightarrow{J_2} \underset{\text{II}}{RN:NCl.J_2}$$

il quale tosto si scompone in

$$RJ + N_2 + JCl;$$

cosichè quest'ultimo può reagire coll'eccesso di cloruro di diazoderivato per dare:

$$RN:NCl + JCl = R.N:NCl.JCl$$

Nel nostro caso però è ancora da prendersi in considerazione la sostituzione del gruppo nitrico col cloro. Essa certamente è prodotta dal monocloruro di iodio, che si genera per processi secondari nel liquido della reazione o da quello che sta legato al gruppo diazoico.

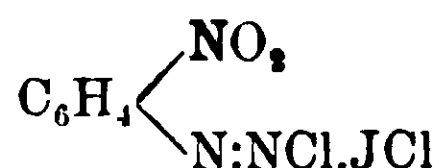
Veramente non sono a nostra conoscenza casi simili, poichè, sebbene si sappia che i derivati peralogenati dei composti diazoici hanno tendenza a perdere alogeno e ad agire da alogenanti ([2]), non ci è noto che l'alogeno vada a sostituire altro gruppo. E già Hantzsch ([3]) ha osservato a proposito dei diazoperaloidi che « die Halogene

([1]) Ber. d. d. ch. Ges. *28*, 2754 (1895).

([2]) Bülow e Schmachtenberg, Bromierungsversuche mit Diazobenzolperbromiden, Ber. d. d. ch. Ges. *41*, 2607 (1908).

([3]) l. c. 2762.

tauschen sich also im Trihalogen-Komplex sehr leicht gegenseitig aus, treten aber auch in noch so grossem Ueberschuss angewandt wie in den Benzolkern des Benzoldiazoniums ein ». Infatti egli [1] potè ottenere dalla p-nitroanilina il relativo derivato diazoico, che somma anch'esso il monocloruro di iodio senza alterarsi:

$$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NO_2\\ N:NCl.JCl\end{smallmatrix}$$

Nè si può dare nel nostro caso gran valore al fatto della vicinanza del gruppo -N:NCl.JCl al gruppo nitrico, poichè Ullmann [2] ebbe a preparare l'o-iodio-nitrobenzolo dall'o-nitro-anilina e Haeussermann e Teichmann poco prima ottennero l'o-cloro-nitrobenzolo dall'o-nitranilina [3].

E' più probabile quindi che la sostituzione sia operata dall' eccesso di monocloruro di iodio, che esiste nel liquido e che si può formare oltre che nel modo detto dianzi anche per l'azione di un possibile eccesso di acido nitroso sull'acido cloridrico oppure, una volta che la sostituzione del nitrogruppo è cominciata, per azione di questo sull'acido cloridrico stesso.

I derivati nitrici del benzolo però resistono all'azione del monocloruro di iodio, come risulta fra l'altro dalla preparazione dell'o-iodio-p-nitro-anilina fatta da Willgerodt [4] per azione del monocloruro di iodio sulla p-nitroanilina.

Del resto l'azione del monocloruro di iodio sulle aniline sostituite (m-nitroanilina, ecc.) fu già studiata da Michael e Norton [5], ma in nessun caso si ha sostituzione di radicali con cloro, bensì solo iodurazione nel nucleo.

Tuttavia, pensando che nella serie della naftalina i gruppi sostituenti hanno una certa mobilità per rispetto a quelli della serie benzolica, noi riteniamo che il cloro nascente, quale si ha nella

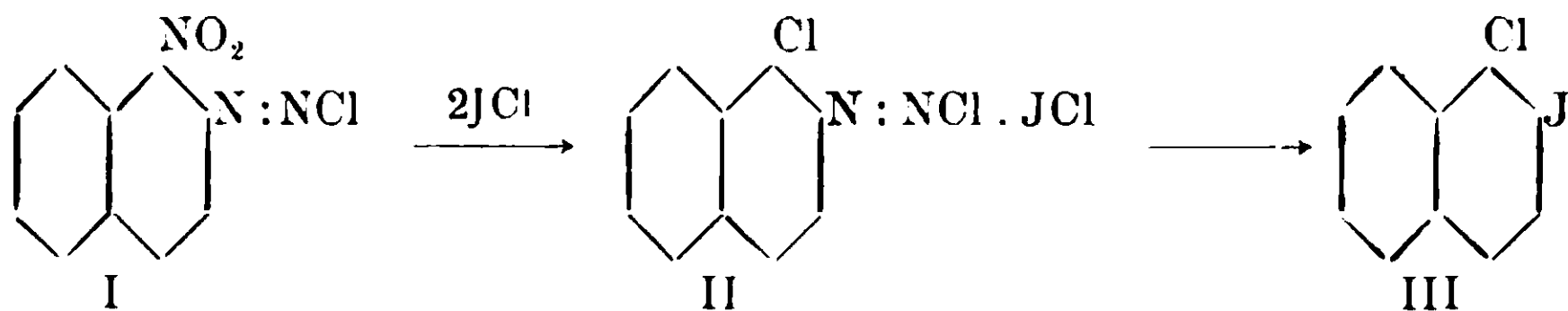
(1) loc. cit. pag. 2761.
(2) Ber. d. d. ch. Ges. *29*, 1880 (1896).
(3) Ber. d. d. ch. Ges. *29*, 1447 nota (1896).
(4) Ber. d. d. ch. Ges. *34*, 3344 (1901).
(5) Ber. d. d. ch. Ges. *11*, 113 (1878).

scomposizione del monocloruro di iodio, possa staccare il nitrogruppo e sostituirvisi, precisamente come già da lungo tempo fu effettuata tale sostituzione scaldando i nitroderivati della naftalina con pentacloruro di fosforo. (1)

A conferma di tale mobilità citiamo la recente osservazione di Friedlaender e Littner (2) i quali, bollendo con barite il nitrile dell'acido 1-nitro-2-naftoico, allo scopo di avere acido 1-nitro-2-naftoico, ottennero invece il derivato che contiene lo ossidrile in luogo del nitrogruppo cioè l'acido, 1-ossi-2-naftoico.

Ne abbiamo avuto la conferma facendo agire una soluzione di monocloruro di iodio sopra il cloruro di β-diazo-α-nitronaftalina. Ottenemmo così direttamente il prodotto fondente a 146°-148°, che ha tutte le proprietà di quello preparato prima. Una miscela dei due conserva lo stesso punto di fusione: l'analisi ha dato i valori richiesti per la $C_{10}H_6N_2Cl_3J$.

Possiamo quindi concludere che nel liquido della reazione si forma cloro nascente, il quale in tale stato oppure dopo essersi legato allo iodio, che abbondante si separa nel versare il ioduro potassico, agisce sostituendo il gruppo nitrico: contemporaneamente il cloruro di iodio si somma al gruppo diazoico.

NO_2 — N : NCl (I) $\xrightarrow{2JCl}$ Cl — N : NCl . JCl (II) ⟶ Cl — J (III)

Naturalmente la formazione di cloro-iodio-naftalina deriva dalla scomposizione del prodotto di somma II, o meglio, perchè questo è stabile a bassa temperatura, dalla mancanza di sufficiente quantità di cloruro di iodio per modo che l'eccesso di composto diazoico, che non può trasformarsi in sale doppio, si decompone normalmente secondo la reazione di Sandmeyer.

Abbiamo in corso esperienze sul contegno dei veri derivati della naftalina col monocloruro di iodio, le quali ci fanno sperare di poter presto ritornare su questo argomento.

(1) De Koninck e Marqnart *1872*, ed anche Atterberg, Ber. d. d. ch. Ges. *9*, 1187, 1732 (1876); *10*, 1843 (1877).

(2) Ber. d. d. ch. Ges. *1915*, 331.

PARTE SPERIMENTALE

Applicazione della reazione diazoica alla α-nitro-β-naftilamina e successivo trattamento con ioduro potassico. Si sospesero gr. 50 di sostanza in 250 cc. di acido cloridrico (d=1.19) e si dibattè fino a sciogliere buona parte di prodotto: poi si aggiunsero 500 cc. di acqua, la quale fa precipitare finamente suddivisa la maggior parte dell'α-nitro-β-naftilamina e si portò a 0°. Lentamente si versarono gr. 17 di nitrito sodico sciolti in 200 cc. d'acqua e si agitò fino a completa soluzione. Il liquido rosso bruno fu versato in una soluzione di gr. 41 di ioduro potassico in 200 cc. d'acqua, dopo qualche tempo si decolorò con anidride solforosa e poi si lasciò in riposo una notte. La parte solida era costituita da una polvere cristallina gialla: venne raccolta e lavata ripetutamente con etere e poi con acqua a freddo. Essa si scioglie nell'acido cloridrico, nelle soluzioni di cloruro di sodio, nell'alcool; con quest'ultimo specialmente ha tendenza a decomporsi alla ebollizione. Essa è pura quando è in squamette di un bel color oro spledente e ridotta in polvere acquista un color giallo cromo. Così la si ottiene dall'acido cloridrico non troppo diluito, ed allora fonde a 146-147° scomponendosi rapidamente con sviluppo di gas.

L'analisi ha dato i seguenti risultati:

I	gr. 0.1795	di sost. diedero	gr. 0.2053	di CO_2	e gr. 0.0336	di H_2O;
II	gr. 0.1824	» »	gr. 0.2093	»	gr. 0.0307	»
III	gr. 0.1853	» »	cc. 12.2	di N a 27° e 759mm;		
IV	gr. 0.2250	» »	cc. 14.9	di N a 26° e 755mm;		
V	gr. 0.2494	» »	gr. 0.4192	di AgCl+AgJ		
VI	gr. 0.1892	» »	gr. 0.3194	di »		
VII	gr. 0.2558	» »	gr. 0.4326	di »		

VIII gr. 0.2420 di miscela AgCl+AgJ diedero gr. 0.2090 di AgCl;

Per cui in 100 parti:

Calcolato per $C_{10}H_6N_2Cl_3J$		Trovato							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	30.98	31.19	31.29	—	—	—	—	—	—
H	1.56	2.09	1.88	—	—	—	—	—	—
N	7.25	—	—	7.25	7.29	—	—	—	—
Cl	27.46	—	—	—	—	—	—	—	27.10
J	32.75	—	—	—	—	—	—	—	31.95
Cl+J	60.21	—	—	—	—	58.95	59.21	59.31	—

La sostanza bollita con acqua o con alcool si scompone svolgendo gas e liberando iodio, mentre si forma un prodotto oleoso, semisolido, nerastro, solubile in etere, che però non venne ancora esaminato. La stessa decomposizione avviene mantenendo a lungo la sostanza sotto acqua. Così pure si scompone a contatto di alcali anche diluiti: il liquido si colora a poco a poco in rosso sempre più bruno e si separa un precipitato fioccoso brunastro.

L'etere, che ha servito a lavare il prodotto precedente e quello con cui si estrasse il liquido della reazione, dopo che venne separata la parte solida, fu lavato con soluzione di idrato potassico, poi con acqua, indi seccato con cloruro di calcio e poi evaporato. Il resìduo fu cristallizzato dall'alcool, previa ebollizione con carbone animale. Prismetti bianchi fondenti a 83-84°.

L'analisi ha dato valori che corrispondono a quelli di una cloro-iodio-naftalina.

I	gr. 0.1850 di sost. diedero	gr. 0.2790 di CO_2	e gr. 0.0411 di H_2O;
II	gr. 0.1250 » »	gr. 0.1900 »	gr. 0.0250 »
III	gr. 0.1252 » »	gr. 0.1663 » di AgCl+AgJ;	
IV	gr. 0.1752 » »	gr. 0.2322 » »	

per cui in 100 parti:

Calcolato per $C_{10}H_6ClJ$		Trovato			
		I	II	III	IV
C	41.60	41.13	41.45	—	—
H	2.10	2.48	2.24	—	—
Cl+J	56.30	—	—	57.01	56.89

Azione del monocloruro di iodio sul cloruro di β-diazo-α-nitronaftalina. Grammi 5 di α-nitro-β-naftilamina si sospesero in 25 cc. di acido cloridrico concentrato. poi si diluì con 50 cc. di acqua, si portò a 0° e si aggiunsero agitando gr. 2 di nitrito sodico in 20 cc. d'acqua. La soluzione rosso bruna del cloruro di diazonitronaftalina si diluì con egual volume d'acqua, indi vi si versò a goccie una soluzione di monocloruro di iodio. preparata secondo le indicazioni di Bigot (1). Precipitò per tal modo una polvere cristallina gialla:

(1) Ann. de Chimie et Physique, (6), 22. 464, 1891.

fu raccolta su filtro, lavata con acido cloridrico di media concentrazione, poi con alcool ed etere, poi seccata nel vuoto su acido solforico. Squame giallo oro fondenti con decomposizione a 148-149°.

Essa ha tutte le proprietà del prodotto ottenuto nell'operazione precedente. Il punto di fusione più elevato deve attribuirsi al fatto che per tal modo si ottiene facilmente pura. La miscela a parti uguali dei due prodotti fonde alla stessa temperatura.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti:

gr. 0.1424 di sost. diedero gr. 0.1642 di CO_2 e gr. 0.0238 di H_2O;
gr. 0.1382 « « gr. 0.2352 di Ag Cl+AgJ;
gr. 0.2300 « « cc. 14.9 di N a 11° 763.2 mm;

per cui in 100 parti:

Calcolato per $C_{10}H_6N_2Cl_3J$		Trovato
C	30.98	31.45
H	1.06	1.87
N	7.25	7.71
Cl—J	60.21	59.69

Abbiamo notato, come già altra volta a proposito di derivati alogenati della naftalina, che tutte queste sostanze bruciano stentatamente ed hanno tendenza a distillare anche nella canna a combustione: specialmente l'ossidazione con acido nitrico nella esecuzione del metodo Carius è lenta, occorre scaldare in tubo chiuso per tre giorni per avere dati attendibili.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica - R. Università di Cagliari, giugno.

Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico (Del loro contegno crioscopico reciproco)

Nota III di L. MASCARELLI e G. SANNA.

(Giunta l'8 luglio 1915).

Già nella Nota II [1] abbiamo pubblicati i risultati ottenuti durante lo studio del contegno crioscopico dei tre acidi *erucico, brassidicico, isoerucico,* quando vengono sciolti nell'acido saturo corrispondente, l'acido *behenico.*

In questa Nota ci occupiamo ancora del contegno crioscopico degli stessi tre acidi, quando vengano sciolti reciprocamente l'uno nell'altro, ed inoltre del comportamento dell'acido behenico quando esso sia sciolto nei tre acidi suddetti. Tale studio poteva recarci nuovi dati per chiarire questo particolare caso di isomeria.

Sebbene per ora tali misure non ci abbiano fornito indizi sicuri che si possa trattare di un fenomeno di polimorfismo, od almeno di polimorfismo enantiotropico, tuttavia i risultati avuti confermano sempre più quanto abbiamo supposto nella Nota II, cioè che « (ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi) due possono avere configurazione simile. l'altro deve averla diversa. ».

Allora già eravamo propensi a credere che all'acido erucico spettasse la configurazione *cis*, perchè non si scioglie allo stato solido nel behenico e che agli acidi brassidinico ed isoerucico convenisse la configurazione *trans*, perchè entrambi danno soluzioni solide col behenico. Ora siccome si sa (e lo proveremo con nuove ricerche che abbiamo in corso) che le sostanze sature a catena aperta dànno cristalli misti con la forma più stabile (trans) del corrispondente composto etilenico, e non con quella meno stabile (cis), così si poteva prevedere che:

l'acido behenico non si scioglie allo stato solido nell'erucico;

l'acido behenico non si scioglie allo stato solido nel brassidinico e nell'isoerucico.

[1] Rend. R. Acc. Lincei *23*. II. 586 (1914) e Gazz. chim.. It. *45*. I, 313. (1915).

Infatti così avviene, come lo dimostra lo specchio seguente, che raccoglie in riassunto i risultati della presente Nota.

	Acido			
	Acido brassidinico	è crioscopicamente	normale	in acido erucico
	» isoerucico	»	»	» »
	» behenico	»	»	» »
	» erucico	»	»	brassidinico
	» isoerucico	»	anormale	» »
	» behenico		anormale (lievemente)	» »
	» erucico	è crioscopicamente	normale	in acido isoerucico
	» brassidinico	è	anormale (spiccatamente)	» »
	» behenico	»	»	» »
(1)	» erucico	è crioscopicamente	normale	in acido behenico
(1)	» brassidinico	»	anormale	» »
(1)	» isoerucico	»	»	» »

Dunque l'acido behenico ha peso molecolare normale se sciolto in acido erucico; ha peso molecolare lievemente anormale (maggiore del teorico) in acido brassidinico; è decisamente anormale in acido isoerucico. Inoltre gli acidi brassidinico ed isoerucico sono reciprocamente e spiccatamente anormali.

Noi non abbiamo tentato misure dirette a stabilire la concentrazione delle varie soluzioni solide, seguendo il processo di van Bylert, parendoci assai malagevole l'applicazione del procedimento stesso per la difficoltà di trovare un metodo pratico atto a dosare con esattezza uno di questi acidi in presenza dell' altro. Ma possiamo in linea generale ritenere, che i pesi molecolari trovati per i vari acidi, ci diano una misura del grado di solubilità allo stato solido, poichè riteniamo che non possa qui verificarsi altra causa di anomalia crioscopica. Non fenomeni di dissociazione poichè le sostanze sciolte non sono acidi forti, nè (come solventi) hanno potere dissociante; non fenomeni di associazione, quantunque gli acidi grassi possano mostrare una certa tendenza a molecole doppie, poichè in tal caso i pesi molecolari dovrebbero essere sempre maggiori del teorico in tutti gli acidi (solventi) adoperati. Del resto nella determinazione pratica delle costanti crioscopiche dei vari acidi (che dovemmo eseguire per gli acidi erucico, brassidinico, isoerucico e behenico, non ancora impiegati finora in crioscopia) abbiamo avuto

(1) Risultati avuti nella Nota II (l. c.)

cura di scegliere non solo sostanze carbossilate (acido benzoico) ma anche acidi grassi appartenenti alle stesse serie di quelli di cui poi dovevasi determinare il contegno crioscopico (acidi crotonico, elaidinico, oleico) e tali acidi vi si mostrarono perfettamente normali.

Vedremo poi in una prossima Nota, che le curve di saturazione dei vari acidi confermano le regolarità e le anomalie ora osservate per i pesi molecolari.

PARTE SPERIMENTALE

Determinazione della costante crioscopica dell'acido erucico.

L'acido erucico, da noi impiegato, era di quello di Kahlbaum, che venne purificato dalle piccole quantità di acido arachico, secondo le indicazioni già riportate nella Nota II (l.e.). Esso era in squame bianche, madreperlacee, fondenti in tubetto a 33°-34°.

La determinazione del punto di solidificazione, fatta nella solita provetta crioscopica di Beckmann, diede per alcuni campioni 32°,5 per altri 33°,3.

L'acido erucico fonde in un liquido incoloro, che prima di solidificare si converte in un liquido oleoso, denso, poi comincia a separare piccoli cristalli bianchi, indi si rapprende in massa semisolida cristallina; fino a questo punto il termometro continua a discendere, quando la massa comincia a farsi più consistente e meno translucida, allora sale e si arresta nettamente. Si ha così una massa solida, bianca, non trasparente. Durante tutto il periodo di solidificazione conviene agitare. Tutte le determinazioni furono fatte in corrente d'aria secca.

Impiegammo come corpi presumibilmente normali: naftalina, dibenzile, acido crotonico, acido elaidinico, p-dibromobenzolo, acido benzoico, difenile. Tutte queste sostanze vennero sottoposte a processi di purificazione e specialmente l'acido elaidinico che venne, secondo le indicazioni di Alex Seytzeff [1] da prima fuso, poi vi si aggiunse alquanto alcool e si lasciò cristallizzare: questa operazione si ripetè alcune volte, per ultimo si ricristallizzò da poco etere. Si ebbe in grosse tavole trasparenti fusibili a 51°, mentre l'acido proveniente da Kahlbaum fondeva a 44°.

(1) Journ. f. prak. Ch. 50 73. 1894.

I valori ottenuti sono raggruppati nella tavola seguente:

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	K
	Corpo sciolto : *Naftalina* $= C_{10}H_8 = 128$		
43	0.811	0.33	52.06
44	1.746	0.72	52.78
45	2.891	1.18	52.24
		media	52.4
	Corpo sciolto : *Dibenzile* $= C_{14}H_{14} = 182.1$		
46	0.946	0.27	51.97
47	2.368	0.68	52.29
48	3.746	1.05	51.04
		media	51,8
	Corpo sciolto : *acido crotonico* $C_4H_6O_2 = 86.0$		
49	1.014	0.585	49.61
50	2.119	1.315	53.37
51	4.632	2.615	48.55
		media	50.5
	Corpo sciolto : *acido elaidinico* $= C_{18}H_{34}O_2 = 282.3$		
52	1.441	0.265	51.91
53	3.426	0.635	52.32
		media	52.1
	Corpo sciolto : *p—di bromobenzolo* $= C_6H_4Br_2 = 235.8$		
54	1.106	0.25	53.30
55	3.063	0.69	53.14
56	5.336	1.23	54.37
		media	53.6
	Corpo sciolto: *acido benzoico* $= C_7H_6O_2 = 122$		
57	1.295	0.57	53.73
58	2.292	1.00	53.23
59	4.397	1.85	51.33
		media	52.8

Corpo sciolto : *difenile* = $C_{12}H_{10}$ = 154

60	1.332	0.465	53.76
61	2.384	0.81	52.46
62	4.644	1.61	53.39
		media	53.2

La media generale dei valori di K risulta quindi la seguente :

(1) naftalina media del valore di K = 52,4
(2) dibenzile » » » » » = 51,8
(3) acido crotonico » » » » = 50,5
(4) » elaidinico » » » » = 52,1
(5) p-dibromobenzolo » » » » = 53,6
(6) acido benzoico » » » » = 52,8
(7) difenile » » » » = 53,2
Media generale K = 52,3

Secondo la regola empirica di Raoult [1] si dovrebbe avere :

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5$$

valore che si scosta molto da quello trovato sperimentalmente, ciò che succede assai spesso. Si ricava quindi, applicando la ben nota formula di van 't Hoff, che il calore di fusione dell'acido erucico, è per 1 Kg :

$$W = 0,02 \frac{(306,3)^2}{52,3} = 35.88 \text{ cal.}$$

e per una grammimolecola :

$$W = \frac{35,88 \times 338}{1000} = 12,13$$

Determinazione della costante crioscopica dell'acido brassidinico.

L'acido brassidinico, ottenuto per azione dell'acido nitroso sull'acido erucico, si presentava in scaglie bianche fondenti in tubetto a 59°-60° e solidificava nella provetta crioscopica a 58°,3 comportandosi in modo analogo all'acido erucico.

(1) Compt. rend., *95*, 1030 (1882).

Vennero adoperate come sostanze verosimilmente normali: dibenzile, naftalina, acido benzoico, difenile. Le determinazioni vennero fatte in corrente di aria secca: ecco i valori ottenuti:

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	K
	Corpo sciolto: dibenzile = $C_{14}H_{14}$ = 182.1		
63	1.818	0.48	48.09
64	3.700	0.895	44.05
65	6.934	1.54	40.75
			Media 44.2
	Corpo sciolto: naftalina = $C_{10}H_8$ = 128		
66	1.313	0.435	42.43
67	2.937	0.975	42.53
68	5.937	1.85	39.92
			Media 41.6
	Corpo sciolto: acido benzoico = $C_7H_6O_2$ = 122		
69	1.246	0.415	39.85
70	3.696	1.17	38.62
71	4.742	1.55	39.88
			Media 39.4
	Corpo sciolto: dtfenile = $C_{12}H_{10}$ = 154		
72	2.705	0,675	38.42
73	4.536	1.14	38.70
74	6.209	1.56	38.69
			Media 38.6
	Corpo sciolto: acido oleico = $C_{18}H_{34}O_2$ = 282.3		
75	1.050	0.16	43.01
76	2.230	0.35	44.35
77	4.818	0.77	45.12
			Media 44.1

Si calcola da questi valori la media generale:

1) dibenzile	media del valore di K	= 44,2
2) naftalina	» » » » »	= 41,6
3) acido benzoico	» » » » »	= 39,4
4) difenile	» » » » »	= 38,6
5) acido oleico	» » » » »	= 44,1
	Media generale K	= 41,6

Con la regola empirica di Raoult si ricava invece:

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5$$

e per il calore di fusione di un Kg. di sostanza si ha:

$$W = 0.02 \frac{(331.3)^2}{41.6} = 52.77 \text{ cal.}$$

e per una grammimolecola:

$$W = \frac{52.77338}{1000} = 17,83 \text{ cal.}$$

Determinazione della costante crioscopica dell'acido isoerucico.

L'acido isoerucico, purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, era costituito da una polvere cristallina fondente in tubetto a 52°-53° e solidificantesi in provetta crioscopica a 51°,2.

Le determinazioni vennero fatte in corrente d'aria e si impiegarono come sostanze, presumibilmente normali: p-dibromobenzolo, dibenzile e naftalina.

L'acido isoerucico, fonde in un liquido oleoso, giallognolo: le determinazioni del punto di congelamento richiedono una certa cura ed anche una certa pratica, poichè il fenomeno di soprarаffreddamento quasi non si avverte e l'arresto della colonna termometrica non è sempre netto.

Inoltre la difficoltà di avere molto acido isoerucico puro non ci permise di fare un maggior numero di misure. I valori ottenuti sono i seguenti:

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	K
	Corpo sciolto: p-dibromobenzolo = $C_6H_4Br_2$ = 235.8		
78	2.520	0.585	54.76
79	5.010	1.12	52.74
80	6.573	1.40	50.24
			Media 52 6
	Corpo sciolto: dibenzile = $C_{14}H_{14}$ = 182,1		
81	2.204	0.69	57.02
82	4.170	1.32	57.64
83	5.398	1.66	56.00
			Media 56.9
	Corpo sciolto: naftalina = $C_{10}H_8$ = 128		
84	1.452	0.555	48.96
85	2.894	1.08	47.80
86	5.024	1.87	47.68
			Media 48.1

per cui si calcola come media generale :

1) p-dibromobenzolo media del valore di K = 52,6
2) dibenzile » » » = 56,9
3) naftalina » » » = 48,1

Media generale K = 52,54

Con la regola empirica di Raoult, si ricava:

$$K = 338 \times 0,62 = 209,5$$

il calore di fusione che si calcola per 1 Kg. di sostanza è:

$$W = 0,02 \frac{(324,2)}{52,24} = 40,01 \text{ cal.}$$

e per una grammimolecola

$$W = \frac{40 \times 338}{1000} = 13,52$$

Misure crioscopiche.

Dopo aver determinato sperimentalmente le costanti crioscopiche degli acidi erucico, brassidinico ed isoerucico, che finora non vennero ancora impiegati come solventi crioscopici, passammo a determinare il loro contegno crioscopico reciproco: inoltre vi abbiamo anche studiato il contegno dell'acido saturo corrispondente, behenico, che era già stato impiegato come solvente nella Nota precedente.

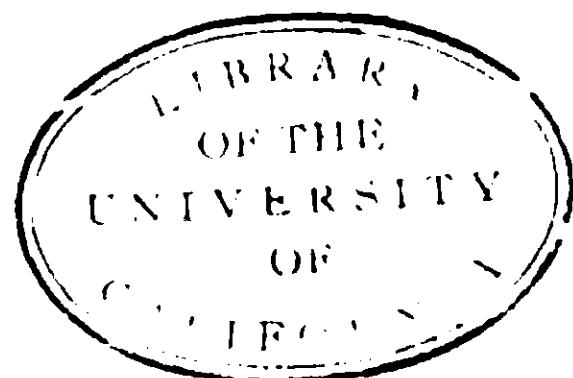
Solvente: acido erucico (K = 52,3).

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 52.3)
Sostanza sciolta: Acido brassidinico $C_{22}H_{42}O_2$ = 338			
87	1,264	0,20	330,4
88	2,680	0,42	333,7
89	5,719	0.91	328,7
Sostanza sciolta: *Acido isoerucico* $C_{22}H_{42}O_2$ = 338			
90	1,739	0,28	324,9
91	4,246	0,65	341,6
92	6,674	1,02	342,4
93	0,804	0,125	336.3
94	2,620	0,43	318,6
95	4.234	0,665	333.0
Sostanza sciolta: *Acido behenico* $C_{22}H_{44}O_2$ = 340			
96	0,876	0,135	344,4
97	2.459	0,355	367,8
98	4,326	(1)	
99	0.995	0.15	347,0
100	1,926	0,295	341,5
101	4,384	(1)	

(1) A questa concentrazione si ha innalzamento del punto di congelamento (v. curva relativa, prossima Nota).

Come risulta dai valori su riportati, l'acido brassidinico ha contegno normale e così pure l'acido isoerucico : i valori invece ottenuti per l'acido behenico sciolto nell'erucico, potrebbero far pensare ad una anomalia crioscopica spiccata se lo studio della curva di congelamento di questo sistema binario, e l'aspetto della massa cristallina che si separa alle varie concentrazioni, non indicassero chiaramente che alla terza concentrazione già si separano, come prima fase, cristalli di acido behenico ed anche alla seconda si cominciano ad avere punti di congelamento incerti, dovuti al fatto che si è assai prossimi al punto eutectico (vedi più tardi la curva del sistema binario: acido behenico-acido erucico). Ad ogni modo i valori ottenuti alle prime concentrazioni (344-347) si possono ritenere attendibili e dimostrano un contegno normale.

Solvente: acido brassidinico (K = 41).

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	△	Peso molecolare (K = 41).
Sostanza sciolta : *Acido erucico* $C_{22}H_{42}O_2 = 338$			
102	1,041	0,12	355,8
103	3,039	0,405	307,6
104	7,133	0,88	332,3
Sostanza cciolta : *Acido isoerucico* $C_{22}H_{42}O_2 = 338$			
105	2,506	0,26	395,2
106	4,505	0,38	486,0
107	9,305	0,76	506,3
Sostanza sciolta : *Acido isoerucico* $C_{22}H_{42}O_2 = 338$			
108	1,040	0,075	568,6
109	3,897	0,265	602,9
110	5,977	0,415	590,5

Sostanza sciolta : Acido behenico $C_{22}H_{44}O_2 = 340$

111	2,051	0,22	382,3
112	4,506	0,46	401,6
113	7,378	0,83	364,5
114	2,548	0,30	348,3
115	3,982	0,46	354,9
116	5,914	0,68	356,6
117	3,625	0,39	364
118	5,850	0.67	358
119	8,210	0,97	347

Noi riteniamo da questi dati, che solamente l'acido erucico abbia contegno normale se sciolto in acido brassidinico.

L'acido isoerucico invece ci ha dato valori assai elevati, ciò che dimostra aver luogo qui formazione di soluzione solida. Per l'acido behenico abbiamo ripetuto tre volte le misure, le quali hanno sempre dato valori alquanto superiori al teorico e che parlano in favore di una piccola solubilità allo stato solido.

Solvente: acido isoerucico (K = 52,54).

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare (K = 52,54)
	Sostanza sciolta : Acido erucico ($C_{22}H_{42}O_2 = 338$)		
120	2,884	0,47	322,4
121	4,902	0,73	352,8
122	6,944	1,00	364,8

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Temperatura di solidif.
	Sostanza sciolta : acido behenico $C_{22}H_{44}O_2 = 340$	
123	0.000	51,20
124	0,769	51.78
125	4,280	53,88
	Sostanza sciolta : Acido brassidinico $C_{22}H_{42}O_2 = 338$	
126	0,000	51,20
127	1,937	51,20
128	4,700	51,22
129	13,740	51,32

L'acido erucico mostra contegno normale, mentre l'acido brassidinico e l'acido behenico innalzano già fin dalle prime concentrazioni il punto di congelamento del solvente, ciò che vedremo meglio in una prossima Nota a proposito delle curve di solidificazione riguardanti questi sistemi binari.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica della R. Università di Cagliari.

Sulla configurazione delle due ossime dell'α-naftil-fenil-chetone

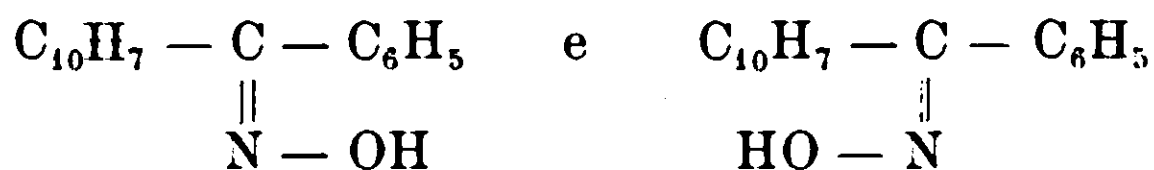
Nota di MARIO BETTI ed AMOS BECCIOLINI

(Giunta il 18 giugno 1915).

Dall'α-naftil-fenil-chetone:

$$C_{10}H_7 - CO - C_6H_5,$$

chetone misto, possono derivare due ossime stereoisomeriche corrispondenti respettivamente alle configurazioni:

$$\begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad e \quad \begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Per azione dell'idrossilamina sul detto chetone M. Betti e P. Poccianti [1], variando opportunamente le condizioni della reazione, riuscirono ad ottenere due composti isomerici differenti fra loro per aspetto, forma cristallina e solubilità, fusibili l'uno a 127° l'altro a 161°, dei quali il primo si trasforma nel secondo. Ambedue hanno composizione concordante colla formula:

$$C_{17}H_{13}ON$$

(che è anche quella dell'ossima del naftil fenil-chetone) e peso molecolare eguale.

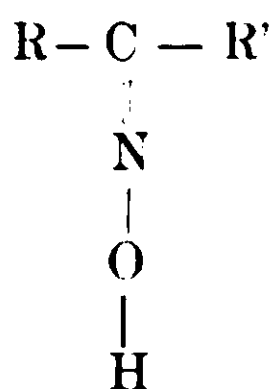
La trasformazione del composto instabile (127°) in quello stabile (161°) avviene assai facilmente per prolungato riscaldamento in soluzione acida. Col tempo si effettua in parte *anche spontaneamente*, a temperatura ordinaria ed allo stato solido. La trasformazione inversa, cioè quella del composto 161° in quello 127°, non ha luogo.

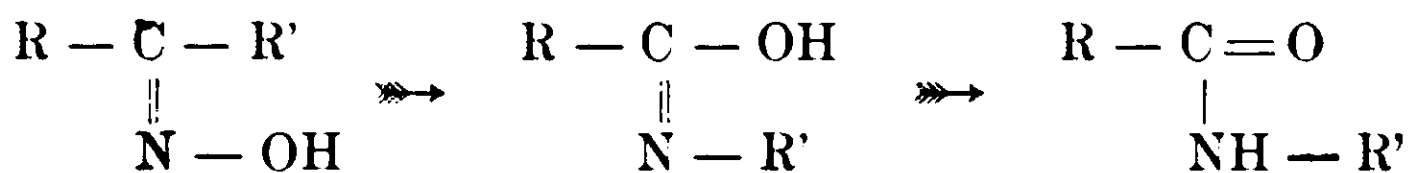
[1] Gazz. chim. ital. *45*, I, pag. 372 (1915).

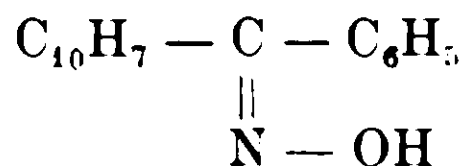
Ambedue i composti sottoposti a benzoilazione col metodo di Schotten-Baumann forniscono un identico derivato benzoilico poichè, a quanto sembra, nella benzoilazione il composto 127° si trasforma in quello 161°. Infatti se il derivato benzoilico ottenuto dal composto 127° si saponifica poi con alcali, invece di riottenere il composto 127° inalterato se ne ottiene il composto che fonde a 161°.

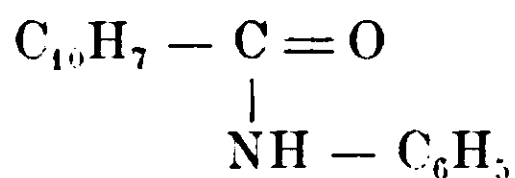
Per la interpetrazione dei due isomeri 127° e 161° la supposizione più semplice è che essi rappresentino le ossime stereoisomeriche sopra formulate. Ora, per mezzo delle ricerche riferite nella presente Nota, viene infatti dimostrato che i due composti sono isomeri stereochimici e viene stabilito quale delle due configurazioni spetta all'uno e quale all'altro di essi.

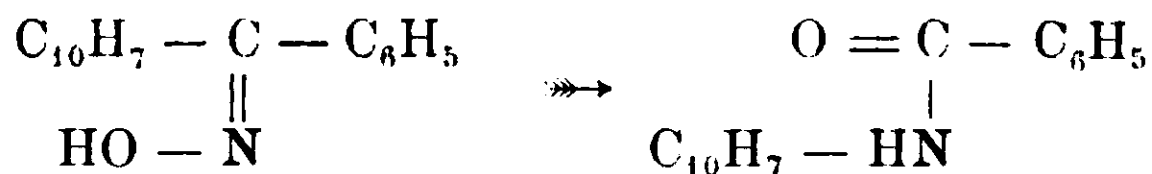
Questa dimostrazione è stata raggiunta mediante la cosidetta *trasposizione di Beckmann.* Come è noto le chetossime:

$$\begin{array}{c} R - C - R' \\ \| \\ N \\ | \\ O \\ | \\ H \end{array}$$

sotto l'azione di certi reagenti (pentacloruro di fosforo, acido solforico conc., ac. cloridrico anidro, cloruro d'acetile, acido acetico, anidride acetica, ecc.), subiscono una speciale trasposizione molecolare in seguito alla quale l'ossidrile ossimico scambia il posto con uno dei due radicali (e cioè con quello che, a seconda della configurazione, si trova dalla stessa parte) ed il composto instabile che intermediariamente si origina si trasforma poi nell'acidamide tautomerica corrispondente:

$$\begin{array}{c} R - C - R' \\ \| \\ N - OH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R - C - OH \\ \| \\ N - R' \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R - C = O \\ | \\ NH - R' \end{array}$$

Ora, riferendoci ai composti che formano argomento di queste ricerche, l'ossima della configurazione:

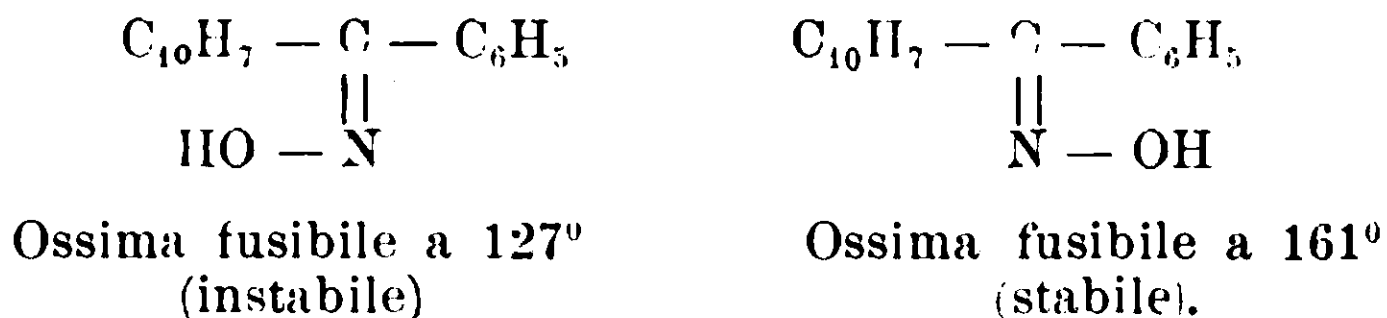
$$\begin{array}{c} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \| \\ N - OH \end{array}$$

subendo la trasposizione di Beckmann, doveva dare origine all'anilide dell'acido αnaftoico (αnaftoil-anilina):

$$
\begin{array}{l} C_{10}H_7 - C = O \\ \qquad\quad\ | \\ \qquad\quad NH - C_6H_5 \end{array}
$$

mentre dall'ossima stereoisomerica era analogamente da aspettarsi la formazione dell' αnaftilide dall' acido benzoico (benzoil-αnaftilamina):

$$
\begin{array}{lcl} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 & & O = C - C_6H_5 \\ \qquad\quad \| & \rightarrow & \qquad | \\ \quad HO - N & & C_{10}H_7 - HN \end{array}
$$

Come sarà esposto più avanti, per trasposizione del composto fusibile a 127° fu ottenuta la benzoil-αnaftilamina, mentre da quello che fonde a 161° si ebbe invece l'anilide dell'acido αnaftoico, e perciò si deve concludere che ambedue i composti 127° e 161° sono ossime dell'αnaftil-fenil-chetone da riferirsi rispettivamente ai due schemi seguenti:

$$
\begin{array}{lcl} C_{10}H_7 - C - C_6H_5 & \qquad & C_{10}H_7 - C - C_6H_5 \\ \qquad\quad \| & & \qquad\quad \| \\ \quad HO - N & & \qquad\quad N - OH \end{array}
$$

Ossima fusibile a 127° (instabile) — Ossima fusibile a 161° (stabile).

***

Trasposizione dell'ossima fusibile a 127°.

Per questa trasposizione fu impiegato il pentacloruro di fosforo. Gr. 1,5 di ossima fusibile a 127°, pura, ripetutamente cristallizzata. essiccata nel vuoto in presenza di acido solforico, fu sciolta in 150 cm.^{3} di etere anidro distillato sul sodio metallico. Alla soluzione ben raffreddata con acqua ghiaccia fu aggiunto a poco per volta, e mantenendo il liquido sempre in agitazione, del pentacloruro di fosforo in polvere, finchè non ne rimase una buona porzione indisciolta. Dopo 12 ore il liquido limpido, giallastro, mantenuto sempre accuratamente raffreddato, fu versato in un estrattore a chiavetta e dibattuto con acqua ghiacciata. La soluzione eterea, separata dal liquido acquoso, fu essiccata mantenendola 12 ore in presenza di carbonato sodico anidro e quindi decantata e distillata.

Il residuo solido, cristallino, gialliccio fu purificato sciogliendolo nell'alcool acquoso bollente dal quale per raffreddamento cristallizza in fini aghi setacei, incolori fusibili a 159–160°.

Analisi. Sostanza gr. 0,2135; Azoto secco a 17°,2 e 731 mm. cm.$_3$ 11,3.

Trovato %	N 5,99
Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$	N 5,67.

La composizione del composto e le sue proprietà corrispondono a quelle dell'αnaftalide dell'acido benzoico (benzoil-αnaftilamina) descritta nella letteratura.

Per gli opportuni confronti col nostro prodotto questa fu preparata sciogliendo nella soda caustica diluita il cloridrato di αnaftilamina e benzoilandolo col metodo di Schotten-Baumann. Si ottenne un prodotto che cristallizzato dall'alcool acquoso bollente risultò identico con quello sopra descritto. Al pari di esso fondeva anche questo a 160° ed alla stessa temperatura fondeva parimente un miscuglio intimo dei due prodotti.

Mentre l'ossima 127° bagnata con acido solforico concentrato dà luogo ad una bella colorazione rosso-aranciata, il prodotto della trasformazione di Beckmann rimane incoloro ed incolora rimane pure la αnaftilide dell'acido benzoico. Il prodotto della trasformazione di Beckmann ha anche quel leggero odore sgradevole che presentano spesso i composti αnaftilaminici.

Infine fondendo con soda caustica un po' del prodotto ottenuto per trasposizione dell'ossima, si libera dell'αnaftilamina che, riprendendo con acqua la massa fusa ed estraendo poi con etere, si isola e si identifica agevolmente. Nel liquido separato dall'etere si può poi riconoscere la presenza dell'acido benzoico per mezzo della formazione di benzoato di etile.

Non rimane quindi alcun dubbio sulla natura del composto ottenuto per trasposizione dell'ossima 127°. [1]

[1] Dalle acque madri di questo composto si ricava, ma in piccola quantità, anche l'anilide dell'acido αnaftoico descritta più avanti e proveniente dalla trasposizione dell'ossima fusibile a 161°. Evidentemente, durante l'operazione, l'ossima 127° (instabile) si trasforma in piccola parte in quella stabile e fusibile a 161°.

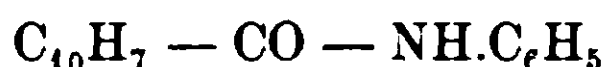
Trasposizione dell'ossima fusibile a 161°.

Fu raggiunta in modo analogo a quello precedentemente descritto. Il prodotto cristallino, ottenuto per evaporazione dell'etere, fu purificato dall'alcool bollente dal quale per raffreddamento si ottiene in aghi prismatici, massicci, incolori, lucenti, fusibili a 160°.

Analisi. Sostanza gr. 0,1854; Azoto secco a 19°,7 e 740 mm. cm.^{3} 9.4.

Trovato %	N 5.76
Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$	N 5,67.

La composizione di questo composto corrisponde dunque a quella dell'anilide dell'acido naftoico:

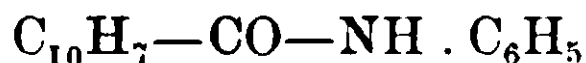
$$C_{10}H_7 - CO - NH.C_6H_5$$

Questa anilide è pure conosciuta e fu ottenuta da Leuckart ([2]) per azione della fenilcarbonimide sulla naftalina in presenza di cloruro di alluminio. Per il confronto col composto ora analizzato fu preparata pure questa anilide ma seguendo un metodo diverso da quello descritto nella letteratura.

A tale scopo si preparò prima il *cloruro dell'acido α-naftoico.* Anche per questo composto fu seguito un metodo più semplice e più rapido di quello descritto da altri AA., impiegando cioè il cloruro di tionile invece del pentacloruro di fosforo. — Gr. 4 di acido αnaftoico puro, ben secco e finamente polverizzato, introdotti in un lungo e robusto tubo da assaggio furono trattati con una quantità circa quattro volte maggiore di cloruro di tionile e scaldati moderatamente a bagno maria. Con abbondante sviluppo di fumi di acido cloridrico e di gas solforoso tutto si sciolse rapidamente: dopo circa un quarto d'ora lo sviluppo di acido cloridrico era cessato quasi del tutto. Allora innalzando la temperatura ed attaccando il tubo ad una tromba di aspirazione fu fatto distillare l'eccesso del cloruro di tionile e rimase un liquido oleoso, giallastro, bollente a circa 295°, che è il cloruro dell'acido αnaftoico, già sufficientemente puro per le ulteriori operazioni.

([1]) Journ. f. prakt. Chem. (2). *41*, 310.

L'anilide dell'acido α-naftoico si ottiene da questo cloruro acido sciogliendolo in poco alcool e trattandolo colla quantità corrispondente di anilina sciolta pure nell'alcool. Si forma immediatamente un abbondante deposito cristallino che, filtrato, lavato con poco alcool, spremuto alla tromba e purificato dall'alcool bollente, cristallizza in aghi prismatici, incolori, trasparenti, fusibili a 160-161°.

All'analisi si hanno valori corrispondenti al composto:

$$C_{10}H_7—CO—NH . C_6H_5$$

Sostanza gr. 0,2850; CO_2 gr. 0,8632; H_2O gr. 0,1382.

Trovato °/₀	C 82,60	H 5,39
Calcolato per $C_{17}H_{13}ON$	C 82,59	H 5,26

Una mescolanza intima di questo composto (f. 160°) col prodotto della trasformazione di Beckmann ottenuto dall'ossima 161° (f. 160°) fonde anche essa a 160°.

L'ossima 161° ed il suo prodotto di trasformazione (che fonde a 160°) mescolati intimamente a parti eguali fondono invece a 130-134°.

L'ossima 161° dà con acido solforico concentrato la solita colorazione rossa aranciata, mentre il suo prodotto di trasformazione e l'anilide ora descritta non si colorano.

Per fusione con soda caustica il prodotto di trasposizione dell'ossima 161° svolge anilina: dalla massa fusa si può poi ricavare l'acido α-naftoico fusibile a 160°. Per tutte le sue proprietà, il prodotto di trasposizione corrisponde dunque pienamente all'anilide dell'acido α-naftoico.

Malgrado la grande facilità colla quale l'ossima instabile 127° si trasforma nello stereoisomero stabile 161°, fu dunque possibile, mantenendo i liquidi accuratamente raffreddati con ghiaccio, di impedire che tale trasformazione avvenisse durante le operazioni nacessarie a determinare la trasposizione di Beckmann. Si poterono così ottenere le due acidamidi corrispondenti rispettivamente alle due ossime stereoisomeriche, la cui configurazione rimane per tal modo definitivamente stabilita.

Siena — Laboratorio di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Misure polarimetriche su alcuni uranilosali complessi.

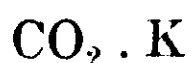
Nota di A. MAZZUCCHELLI e G. SABATINI [1].

(Giunta 23 Luglio 1915).

È noto che i sali che dà cogli acidi il triossido di uranio, sebbene per la loro forma di combinazione (sali di uranile, UO_2X_2) appartengano alla stessa categoria come i sali magnesiaci, zinchici, ferrosi, cobaltosi, nichelosi, ecc., in soluzione acquosa non danno coll'ammoniaca e colle ammine organiche quei composti di addizione che sono così facili a ottenere nel caso dei suddetti metalli. Ciò non deriva da una assoluta incapacità di esistere da parte di questi composti, perchè, al contrario, prodotti di addizione, sebbene poco stabili, della formula generale UO_2X_2, nNH_3 (dove $n = 2,3,4$) sono stati ottenuti per azione dell'NH_3 gassosa su soluzioni eteree od amilalcooliche di sali uranilici [2]; ma trova la sua ragione nel fatto che essi in presenza di acqua si decompongono immediatamente con precipitazione di pirouranato ammonico, a causa della funzione acida, sia pur debole, del triossido di uranio, e delle proprietà basiche che assume l'NH_3 in presenza di acqua.

Perciò composti di addizione del genere qui considerato potrebbero ottenersi in soluzione acquosa solo con sali di uranile che non siano decomposti, o lo siano difficilmente, dalle basi. I più indicati, sotto questo rapporto, sono i sali con ossiacidi organici, la cui natura complessa si rivela anche dai valori eccezionalmente elevati che assume il loro potere rotatorio, là dove l'acido organico è attivo.

Questo potere rotatorio si esalta ancora per aggiunta di soda o

$$\begin{array}{l} CO_2 . K \\ CH . OH \\ CH . OH \\ CO_2 . UO_2 . OH \end{array}$$

(1) Nel presente lavoro è mio il piano e l'elaborazione dei risultati. Il Dr. Sabatini ha eseguito sotto la mia sorveglianza la preparazione delle soluzioni e le misure polarimetriche, che gli han servito come tesi di laurea. A. M.

(2) Vedi Gmelin-Kraut, Anorg. Ch., 7° ed., III, 1, (1119, 1147, 1546 e seguenti).

potassa, le quali verosimilmente danno origine alla formazione di sali complessi, ad esempio nel caso del tartrato di uranile (Itzig) [1]:

E appunto questo loro comportamento si presta bene a risolvere con mezzi fisici il problema della addizionabilità delle basi organiche. Se infatti queste agiscono su detti sali soltanto per la loro funzione chimica comune, e cioè per gli ossidrilioni che possono emettere, la loro aggiunta determinerà variazioni del potere rotatorio uguali a quelle operate dagli alcali forti o forse un poco minori, in relazione alla loro minore energia: se invece possono ulteriormente formare composti specifici di addizione, il potere rotatorio, che è una proprietà al massimo grado costitutiva, varierà individualmente a seconda della base aggiunta.

Complessi metallici come quelli qui previsti, che contengano radicali basici nell'anione, ce ne sono moltissimi in chimica inorganica, e, specialmente fra i derivati del cromo, non mancano esempi di quelli che si formano per azione diretta delle basi (come alcuni dipiridocromiati): particolarmente corrispondenti a ciò che poteva avvenire nel caso nostro sono i disalicilatodiammincromiati, recentemente preparati da Barbieri [2], che sono ottenuti per azione dell'ammoniaca sull'acido cromisalicilico.

In base a queste premesse si è esaminato perciò la influenza che hanno l'ammoniaca e la piridina sul potere rotatorio del tartrato, malato, chinato uranilico. Le due basi furono scelte a causa della loro solubilità nell'acqua, per cui se ne può aggiungere un eccesso, anche se non si combinano col sale uranilico, mentre che la scelta dei sali fu determinata, oltre che dalla facilità di avere gli acidi attivi, anche dal fatto che sono già stati studiati da precedenti sperimentatori, in modo che è possibile un paragone dei risultati.

I sali furono ottenuti mescolando in proporzioni opportune soluzioni di nitrato di uranile e di malato, tartrato, chinato potassico. I poteri rotatori di queste soluzioni non rappresentano perciò grandezze tipiche, in senso rigoroso, per i vari sali, in quanto che sarebbe stato necessario a tale scopo preparare ed esaminare le soluzioni dei sali puri, perchè il nitrato potassico che veniva così a formarsi per doppia decomposizione può avere una certa influenza, ma, come risulterà da

(1) Ber., *34*, 1901 (3825).
(2) Rend. Acc. Lincei, *24*, 1, 1915 (605-610).

apposite esperienze che saranno riferite più oltre, questa può essere praticamente trascurata.

I vari sali furono usati in soluzioni di concentrazione fra l'1— e l'1,5— normale (rispetto all'equivalente), misurate con pipette o burette (dove poteva apprezzarsi 0,01 cc.) verificate per pesata, e portate a volume in matracci graduati pure verificati. Ciascun miscuglio polarizzato fu preparato separatamente, non mai per diluizione da uno precedente più concentrato.

Le misure polarimetriche furono eseguite per mezzo di un polarimetro Schmidt e Haensch a campo tripartito. in tubo da 2 dm., con mantello d'acqua, e per avere anche il coefficiente di temperatura verso 24° si fecero, con tecnica già seguita in precedenti lavori di questo laboratorio [1] letture a due temperature, un po' variabili da caso a caso, ma costanti durante ogni singola esperienza, che erano date dall'acqua corrente della conduttura (fra 10° e 15°) e da quella di un recipiente di 10 litri, mantenuta verso 30°, che veniva fatta circolare mediante un dispositivo già noto [2]: per fare le letture si attendeva che un termometro, immerso direttamente nella soluzione da polarizzare e dove potevano facilmente leggersi i decimi, desse indicazioni costanti.

Per aver maggior numero di dati le letture si fecero, oltre che alla solita luce gialla del sodio, alle varie luci colorate che si hanno facendo passare i raggi di una lampada Auer attraverso soluzioni colorate, che agiscono da filtra raggi, secondo la proposta dei Landolt [3].

Quelle soluzioni filtraraggi, come è noto, non forniscono luce rigorosamente monocromatica, di guisa che col crescere della rotazione i campi di cui si deve uguagliare la penombra acquistano un tono di colore sempre più diverso, rendendosi così più difficile la messa a punto.

Questa difficoltà è stata già rilevata da altri [4], ed era accresciuta nel nostro caso dalla necessità di dovere osservare soluzioni colorate ed assorbenti come quelle dei sali uranilici. Per questa ra-

(1) V. ad e.. Gazz. Chim., *43*. 1913 (27).
(2) Piutti, Gazz. Chim., *36*. 2, 1906 (746).
(3) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898 (393).
(4) Scheuer, Z. physik. Ch., *72*, 1910 (570).

gione, nonostante l'attenzione e lo zelo di chi fece le letture, esse non sono sempre risultate così esatte come avremmo desiderato, e non possono utilizzarsi per calcoli dove entrino differenze di secondo ordine come ad esempio per la variazione della dispersione rotatoria colla diluizione o colla temperatura. Tutta la precisione ottenuta è sufficiente per risolvere il problema chimico che ci eravamo proposti.

Per quanto concerne le soluzioni filtraraggi adoperate, dobbiamo dire che la ditta incaricata di fornirci le sostanze coloranti consigliate originariamente dal Landolt ci mandò invece dei prodotti un po' diversi, nè ci fu possibile di ottenere quelli da noi richiesti nel tempo dentro cui doveva esser terminato il presente lavoro. Le varie luci colorate furon perciò ottenute filtrando la luce bianca di una lampada Auer attraverso le soluzioni seguenti.

Rosso. 2 cm. di una soluzione al 10 °/₀ v. di K_2CrO_4 e 2 cm. di una soluzione al 0,005 °/₀ di Kristallviolett 5BM (invece di 5BO, consigliato dal Landolt); questo filtro lascia passare solo una banda di luce rossa, che esaminata ad uno spettroscopio Hilger si mostrò compresa fra le lunghezze di onda 717 (ove finisce sfumata) e 645 (ove finisce più nettamente, valori non molto diversi da quelli trovati dal Landolt (718 a 639). In mancanza di una lamina di quarzo, se ne determinò il centro ottico con una soluzione di zucchero puro al 20,00 °/₀ p, con questi risultati: tubo da 2 dm., $\alpha = 22°,10$ a 17°,3: se ne deduce [1] $c = 21,58$ °/₀ v. e quindi $(\alpha) = 51°,20$. Da questo si calcola colla formula di Seyffart, che ha studiato la dispersione dello zucchero alla stessa concentrazione [2], il centro luminoso a 667,7, valore, anche qui, poco diverso da quello del Landolt, 665.9.

Giallo. La luce del sodio con lampada Landolt, filtrata attraverso 1,5 cm. di soluzione di $K_2Cr_2O_7$ al 6 °/₀ v. Per questa il centro ottico è dato [3] a 588,9.

Verde. Le due soluzioni inorganiche indicate dal Landolt, l. c., avendo così il centro ottico a 533.

Bleu. 2 cm. di solfato ramico cristallizzato al 15 °/₀ v., e 2 cm. di Methylgrün N (Pulver) al 0,02 °/₀ (invece del Doppelgrün SF, consigliato dal Landolt per avere il colore Hellblau, con centro a 488,5),

(1) V. Landolt, Tabellen, III ed. (364).
(2) Landolt, Optisches Drehungsvermögen, 1898 (134).
(3) Landolt, O. D. (364).

Questo filtro diede risultati abbastanza differenti da quelli attesi. Il tono del colore e la estensione spettrale della banda luminosa variarono un po' nei primi giorni dopo il riempimento, per divenire poi costanti: allo spettroscopio si osservò una banda verde e bleu, che sfumava gradualmente verso i limiti 558 e 450, e con soluzioni di zucchero si ebbero questi risultati. Una soluzione di zucchero al 20,00 % p. (la stessa del caso prec.) diede $\alpha = 39^\circ,72$ a $17^\circ,6$; se ne deduce $c = 21,57$ % p., e quindi $(\alpha) = 92^\circ,07$: una soluzione al 20,60% p. diede $\alpha = 41^\circ,04$ a $16^\circ,3$; se ne deduce $c = 22,31$ e quindi $(\alpha) = 91^\circ,98$, in media $92^\circ,03$, a cui corrisponde un centro ottico di 508.

Con queste due stesse soluzioni, per controllo, si determinò anche la rotazione per la luce gialla del sodio, ottenendo i numeri: $\alpha = 28^\circ,75$ a 17,9 e $\alpha = 29^\circ,73$ a $17^\circ,2$, rispettivamente, da cui si calcola $(\alpha) = 66^\circ.67$ e rispettivamente $66^\circ,79$, in buon accordo con la formula di Seyffart ($66^\circ,84$), e notiamo per incidenza che questo valore è un po' maggiore di quello dato dalle formule di Nasini e Villavecchia e di Schmitz, che sono considerate le migliori (e cioè $66^\circ,50$).

A causa di questa divergenza nell'efficacia del nostro filtro da quello indicato dal Landolt fummo dapprima incerti se scartarlo addirittura; ma ci decidemmo infine ad usarlo, perchè, avendo determinato il centro ottico della luce che esso fornisce, le polarizzazioni eseguite con esso hanno pur sempre un certo valore, e meritan perciò di essere riportate, se non altro, a titolo di informazione.

Il filtro di luce Dunkelblau non fu usato, perchè troppo poco luminoso pei nostri liquidi gialli.

E adesso riportiamo i risultati ottenuti, facendoli seguire da brevi considerazioni riassuntive. Per limitarci al puro necessario indichiamo solo la composizione della soluzione che veniva a formarsi per mescolanza, e la concentrazione in volume (alla temperatura dell'acqua corrente) che aveva in essa l'acido attivo (calcolato come libero, e cioè $C_4H_6O_5$, $C_7H_{12}O_6$, $C_4H_5O_5$, risp.) al quale è in ogni caso riferito il potere rotatorio. Dalle rotazioni osservate alle due temperature d'esperienza si è poi ricalcolato e riportato in tabelle il potere rotatorio a 15°, e il suo coefficiente di temperatura, mediante formule lineari, già usate in analoghe occasioni (1), che sono formule di interpolazione, nelle quali è posta a carico del potere rotatorio

(1) Mazzucchelli, Ranucci e Sabatini. Gazz. chim. ital., *43*. 2, 1913, (28).

anche l'influenza della dilatazione per la quale varia la concentrazione in volume della sostanza attiva.

Oltre i poteri rotatori nelle tabelle è riportato anche, sotto la colonna Δ, la dispersione rotatoria, espressa, come è usuale ([2]), dal rapporto fra i poteri rotatori per le varie luci e quello per la luce a lunghezza di onda massima (rosso), riferiti sempre a 15°.

La divergenza fra le singole letture (di cui si faceva 6 a 8 per ogni lùce) era di 0°,02 a 0°,08, per cui è chiaro che la cifra decimale dei poteri rotatori direttamente osservati non è che una cifra di calcolo. Invece nelle tabelle riassuntive i poteri rotatori e i loro coefficienti di temperatura son dati con quel numero di cifre che corrisponde all'incirca alla esattezza raggiunta.

Tartrato uranilico $UO_2C_4H_4O_6$. — Questo sale è stato preparato per azione diretta dell'ac. tartrico sull'idrato di uranile dall'Itzig, il quale ha trovato che si separa come polvere cristallina, poco solubile: preparato per doppia decomposizione, le sue soluzioni si mantengono soprasature per un certo tempo (fenomeno abbastanza comune nel caso dei sali uranilici) e così ho potuto esaminarlo in soluzioni notevolmente più concentrate di quelle del predetto autore.

$UO_2 . C_4H_4O_6$. Acido tartrico °/₀ v. = 2,25 a 15°,8.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	16,0	+ 9,46	+ 212,2	28,7	+ 9,11	+ 202,4
G	14,9	12,89	286,4	28.8	12,36	274,4
V	15.6	16,83	374,4	27,9	16,13	358.4
B	15,2	17,68	392,8	27,9	16,97	377,1

Lo stesso. Ac. tartrico °/₀ v. = 1,125 a 14°,4.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	14°,3	+ 4,91	+ 218,2	28,7	+ 4,70	+ 208,7
G	14°,3	6,67	296,4	28,8	6,41	284.9
V	14°,3	8,74	388.5	27,9	8,43	374,7
B	14°,3	9,32	414,2	27,9	9,85	396,9

([1]) Landolt, O. D., (133).

Lo stesso. Ac. tartrico %₀ v. = 0,565 a 15°,2.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	15°,0	2,48	220	28,1	2,37	210
G . , . . .	15°,3	3,37	299	28,1	3,26	288
V	15°,0	4,38	388	28,0	4,30	388
B	15°,0	4,76	421	28.1	4,62	409

TABELLA I. $UO_2 . C_4H_4O_6$. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 2,25.

luce	(α)t	Δ
R . .	211 — 0,7 (t — 15°)	1
G . .	287 — 1,1 »	1,36
V . .	374 — 1,2 »	1,77
B . .	393 — 1,3 »	1,86

TABELLA II. Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 1,125.

luce	(α)t	Δ
R . .	218 — 0,7 (t — 15°)	1
G . .	296 — 0,9 »	1,36
V . .	388 — 1,0 »	1,74
B . .	413 — 1,3 »	1,90

TABELLA III. Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 0,565.

luce	(α)t	Δ
R . .	220 — 0,8 (t — 15°)	1
G . .	299 — 1,2 »	1,36
V . .	388 — 0,5 »	1,76
B . .	421 — 1,1 »	1,91

Itzig, operando, come si è sopra accennato, colla soluzione del sale puro, trovò a 14° $(\alpha)_D$ = 269° per c = 0,597 (rispetto all'acido tartrico) e $(\alpha)_D$ = 273° per c = 0,298, valori alquanto inferiori a

quello della nostra soluzione più diluita (tabella III) ma che mostrano, come i nostri, tendenza ad aumentare colla diluizione.

Tartrato uranilico e piridina $UO_2C_4H_4O_6 + 4C_5H_5N$.

$UO_2 . C_4H_4O_6 + 4C_5H_5N$. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 2,25 a 14°,8.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	14°.5	9,73	216,2	27,8	9,19	204,1
G	14°.4	13,32	296,0	27,9	12,59	279,8
V	14°,4	17,47	388.2	27,8	16,52	368,1
B	14°.4	17.81	395,8	27,8	16,99	377,1

Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 1,125 a 14°,2.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	14°,9	4,68	208.0	27.6	4,42	196,4
G	14°,8	6,43	285,8	27,6	6,11	271,5
V	14°.8	8,63	383,6	27,6	8,25	366,6
B	14°,8	8,97	398,5	27,7	8,52	378,5

Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 0,565 a 16°,3.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	16°,7	+ 2,32	+ 205	28,1	+ 2.20	+ 195
G	15°.8	3,26	286	28.5	3,04	269
V	16°,4	4,44	393	28,3	4.18	370
B	16°,0	5,60	407	28,2	4,36	386

TABELLA IV. $UO_2 . C_4H_4O_6 + 4C_5H_5N$. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 2,25.

luce	(α)t	Δ
R . .	216 — 0,9 (t° — 15°)	1
G . .	295 — 1,2 »	1,37
V . .	387 — 1.6 »	1,80
B . .	395 — 1,4 »	1,83

TABELLA V. Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 1,125.

luce	(α)t	Δ
R . .	208 — 0,9 (t^0 — 15^0)	1
G . .	286 — 1,1 »	1,37
V . .	383 — 2,1 »	1,85
B . .	398 — 1,7 »	1,92

TABELLA VI. Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 0,565.

luce	(α)t	Δ
R . .	207 — 0,9 (t^0 — 15^0)	1
G . .	287 — 1,3 »	1,39
V . .	396 — 1,9 »	1,96
B . .	409 — 1,7 »	1,98

Tartrato uranilico e ammoniaca. $UO_2C_4H_4O_6+2NH_3$. L'ammoniaca fu usata in proporzione metà della piridina perchè con $4NH_3$ la soluzione più concentrata diede precipitato.

$UO_2 . C_4H_4O_6 + 2NH_3$. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 2,25 a 15^0,2.

luce	t^0	α	(α)	t^0	α	(α)
R	15,2	8,84	196,4	28,2	8,33	185,1
G	15,2	12,15	270,0	28,0	11,50	255,6
V	15,2	16,56	378,0	28,1	15,60	346,7
B	15,2	17,09	379,8	28 5	16,01	355,8

Lo stesso. Ac. tartrico $^0/_0$ v. = 1,125 a 14^0,4.

luce	t^0	α	(α)	t^0	α	(α)
R	14,5	4,39	195,1	28,1	4,11	182,6
G	14,5	6,10	271,1	28,1	5,75	255,5
V	14,6	8,44	375,1	28,1	7,91	351,6
B	14,9	8,71	387,1	28,1	8,23	365,8

Lo stesso. Ac. tartrico °/₀ v. = 0,584 a 14°,8.

luce	t°	α	(α)	t°	α	(α)
R	14,8	2,30	197	28,3	2,17	186
G	14,9	3,18	272	28,2	3,00	256
V	14,7	4,47	382	28,2	4,19	359
B	14,7	4,60	394	28,2	4,36	373

Tabella VII. $UO_2 . C_4H_4O_6 + 2NH_3$. Ac. tartrico °/₀ v. = 2,25.

luce	(α)t	Δ
R . .	197 — 0,9 (t — 15°)	1
G . .	270 — 1,1 »	1,37
V . .	368 — 1,6 »	1,87
B . .	380 — 1,8 »	1,93

Tabella VIII. Lo stesso. Ac. tartrico °/₀ v. = 1,125.

luce	(α)t	Δ
R . .	195 — 0,9 (t — 15°)	1
G . .	271 — 1.1 »	1.39
V . .	374 — 1.7 »	1,93
B . .	386 — 1,6 »	1,94

Tabella IX. Lo stesso. Ac. tartrico °/₀ v. = 0,584.

luce	(α)t	Δ
R . .	197 — 0,8 (t — 15°)	1
G . .	273 — 1,2 »	1,38
V . .	381 — 1,7 »	1,94
B . .	393 — 1,6 »	2,00

I poteri rotatori del cosiddetto tartrato uranilico in presenza di ammoniaca o di piridina posson paragonarsi sia tra loro, sia con quelli che detto composto mostra in presenza di alcali fissi. Il paragone delle due serie tra loro serve soprattutto a rivelare eventuali differenze che sarebbero da attendersi se le due basi potessero dare, col complesso uranilotartrico, prodotti di addizione specifici e differenti tra loro, anche nel tipo, tanto più che nei nostri miscugli si aveva una sola molecola di ammoniaca, contro tre di piridina, oltre quella necessaria a saturare il carbossile libero (sec. la formula di Itzig). Invece noi troviamo una analogia assai spinta fra le due serie di miscugli, sia per quanto concerne la dispersione rotatoria che in ambedue i casi pare aumentare colla diluizione, sia nei coefficienti di temperatura dei poteri rotatori, solo essendo un poco diversi i valori assoluti dei poteri rotatori stessi (quelli in presenza di ammoniaca sono tutti un po' inferiori a quelli in presenza di piridina). Ma questa sola differenza si può spiegare in vari modi, come vedremo, mentre le altre analogie accennano assai più chiaramente a una somiglianza nella struttura chimica delle molecole attive.

Questo primo confronto porterebbe perciò a concludere che si abbia che fare in ogni caso con sostanze dello stesso tipo (sale ammonico e piridico dell'acido uraniltartrico), escludendosi prodotti specifici di addizione; e tale conclusione è confermata dal paragone coi poteri rotatori dell'acido uranilotartrico in presenza di alcali fissi.

Per fare questo ultimo confronto la letteratura chimica non ci fornisce che un materiale un po' scarso. Il Walden [1], studiando i poteri rotatori di miscugli di nitrato uranilico, acido tartrico, potassa, in proporzioni varie, ne ha esaminati troppo pochi, e troppo saltuariamente scelti, perchè le sue osservazioni, tuttochè perfettamente adatte per lo scopo suo, possano venire utilizzate per il nostro. Più complete sono le osservazioni del Grossmann [2] che ha aggiunto sistematicamente a un miscuglio equimolecolare di ac. tartarico e nitrato uranilico quantità progressivamente crescenti di soda, sino ad avere precipitazione di pirouranato alcalino; ma avendo egli operato con soluzioni notevolmente diluite i suoi risultati, soprattutto dal punto di vista più propriamente chimico della stabilità apparente del

(1) Ber., 30, 1897, (2890).
(2) Z. phys. Ch., 72, 1910, (93).

complesso uranilotartrico. non sono direttamente paragonabili con quelli ottenuti in questo campo da noi o da altri sperimentatori (Itzig), per cui si sono rese necessarie altre determinazioni dirette, che hanno servito a chiarire anche altri punti controversi. e che sono state eseguite recentemente da uno di noi (A. Mazzucchelli). E anzitutto è stata preparata per sintesi diretta una soluzione di uranilotartrato potassico puro.

Partendo da una soluzione di solfato di uranile (da UO_4 e SO_2, secondo il metodo cui ho già altre volte accennato [1], di cui avevo determinato il titolo dalla quantità di U_3O_8 che se ne otteneva per calcinazione prolungata in crogiolo di platino) la ho precipitata a caldo con un eccesso di KHO (il 30 % in più di quello calcolato secondo la proporzione $UO_2 . SO_4 : 3KHO$) digerendola poi per varie ore su b. m., e ho ottenuto cosi una quantità nota di pirouranato potassico, $U_2O_7K_2$, che ho lavato prima per decantazione, poi su filtro alla pompa sino a scomparsa di solfati. Il precipitato è stato sciolto quantitativameute nella quantità corrispondente di ac. tartarico, calcolato secondo la equazione

$$U_2O_7K_2 + 2C_4H_6O_6 = 2UO_2 . C_4H_5O_6K + H_2O,$$

e portato a volume. Da questa soluzione fondamentale, circa 0,42 Molare rispetto all'ac. tartarico, ho preparato per diluizione. mediante pipette e matracci verificati, due soluzioni più diluite, che mi han dato i seguenti risultati, con tubo polarimetrico di 2 dm. alla luce del sodio, filtrata attraverso 15 mm. di $K_2C_2O_7$ al 6 % (centro ottico 588,9).

I. C=2,426 ac. tartarico % v; $\alpha = + 21°,01$ (α) D=433°,1; t=23°,6.
II. C=0,969 » » $\alpha = + 8°,36$ (α) D=431°,5; t=23°,6.

Trattandosi solo di misure confermative, non si reputò necessario prenderne anche il coefficiente di temperatura: questa però era data direttamente da un termometro immerso, attraverso la tubolatura laterale, nella soluzione.

Si è anzitutto accertato quale sia la influenza dei sali estranei sul potere rotatorio, ripetendo le polarizzazioni su soluzioni ugualmente concentrate rispetto all'ac. attivo. ma contenenti le percentuali in volume rispettivamente segnate di cloruro o solfato potassico. Esse

[1] Rend. Acc. Lincei, 23. 1. 1914. (955).

sono tali da corrispondere all'incirca ai rapporti UO_2 : 4KCl e UO_3 : $2K_2SO_4$, cioè in quantità doppia a quella che si ottiene preparando l'nraniltartrato per doppia decomposizione dai corrispondenti sali uranilici; e appunto per operare su soluzioni più concentrate si preferì il cloruro al nitrato potassico, meno solubile.

Soluzioni con cloruro potassico.

I. c = 4,86 °/₀ v. α = 20°,97 ; (α)$_D$ = 432°,3 ; t = 24°,7.
II. c = 1,92 °/₀ v. α = 8°,34 ; (α)$_D$ = 430°,5 ; t = 25°,5.

Poichè queste soluzioni erano di colore un po' cupo (il tartrato di uranile si altera assai facilmente alla luce), furono esaminate alla luce diretta del sodio, senza filtraraggi, che ha il centro ottico a 588,1.

Soluzioni con solfato potassico.

I. c = 5,63 °/₀ v. α = 19°,42 ; (α)$_D$ = 400°,3 ; t = 24°,8.
II. c = 2,25 °/₀ v. α = 7°,98 ; (α)$_D$ = 411°,9 ; t = 25°,1.

La prima soluzione fu esaminata senza, la seconda con filtraraggi.

Dai numeri risulta che il cloruro potassico ha influenza appena sensibile sul potere rotatorio, e neppure ne altera la (leggera) variazione col variare della concentrazione.

Questi risultati metton così fuori di dubbio che non si commette errore apprezzabile preparando i sali uranilici, invece che per sintesi diretta, per doppia decomposizione dal nitrato uranilico, poichè secondo ogni verosimiglianza i nitrati, e gli altri sali alcalini ad anioni monovalenti, si comportano come i cloruri.

Invece vediamo che il solfato deprime abbastanza fortemente (di oltre il 7,5 °/₀) il potere rotatorio della soluzione più concentrata, e che questo torna ad aumentare nella diluizione. Questo secondo risultato si spiega qualitativamente coll'azione di massa, e in quanto al meccanismo dell'azione deprimente può supporsi che abbia luogo per un piccolo ammontare la doppia decomposizione seguente:

$$UO_2 . C_4H_5O_6K + K_2SO_4 = UO . SO_4 + C_4H_4O_6K_2 + KHO$$

Difatti il solfato uranilico a differenza del cloruro, nitrato ecc. ha un grado abbastanza elevato di complessità [1], e in quanto alla potassa che verrebbe così a liberarsi essa potrebbe addizionarsi all'eccesso dell'uraniltartrato di K (v. oltre), oppure dare origine alla formazione di un solfato basico.

[1] Vedi i dati numerici di Dittrichs, Z. ph Ch., *29,* 1899 (449-490).

Veniamo ora all'azione della potassa caustica sull'uraniltartrato potassico.

Aggiungendo goccia a goccia, a temperatura ordinaria, una soluzione circa 1,1N di KHO alla soluzione fondamentale di uranilotartrato potassico (il cui titolo rispetto all'ac. tartrico era c = 6,10 %, v.), si forma localmente sin da le prime goccie un precipitato, che si ridiscioglie per agitazione fino a che si è raggiunta la proporzione $UO_2 . C_4H_5O_6K$: KHO = 100 : 71.7. Avendo aggiunto al liquido alcune goccie di fenolftaleina, non ho osservato durante tutto questo processo una sensibile variazione del colore giallo della soluzione, pur non potendo escludere una debole alcalinità, che non sarebbe riconoscibile in queste condizioni, e la cui esistenza anzi, come vedremo oltre, è assai verosimile. Il liquido, leggerissimamente torbido, filtrato quantitativamente, e portato alle due solite concentrazioni, (di 2,426 e 0,969) ha dato, alla luce del sodio senza filtraraggi, questi risultati.

I. α = 13°,33 ; $(\alpha)_D$ = 274°,7 ; t = 23°,1.
II. α = 5°,26 ; $(\alpha)_D$ = 271°.4 ; t = 23°.

Operando con minore quantità di potassa, e cioè fino al rapporto $UO_2 . C_4H_5O_6 . K$: KHO = 100 : 34,8, ho avuto, senza filtraraggi, questi numeri :

I. α = 17°,52 ; $(\alpha)_D$ = 361°,1 ; t = 24°,4.
II. α = 6°,90 ; $(\alpha)_D$ = 356°,0 ; t = 24°,4.

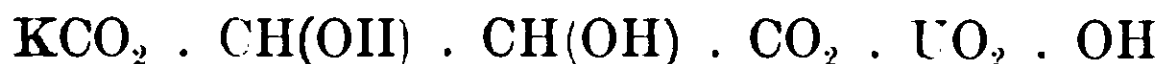
Come si vede, la KHO esercita sul potere rotatorio dell'uranilotartrato una fortissima azione deprimente, che è all'incirca proporzionale alla quantità relativa di quella, tanto che per extrapolazione rettilinea se ne ricalcola pel sale puro un $(\alpha)_D$ di 443° per la soluzione più concentrata, e di 436° per la diluita, invece dei 433° e 431° rispettivamente trovati.

Aggiungiamo che i valori del potere rotatorio da me osservati concordano all'incirca con quelli trovati, in condizioni analoghe, dagli sperimentatori precedenti. Così il Grossmann (miscuglio 7° della sua tabella, l. c.) per le proporzioni $UO_2 . C_4H_5O_6$. Na + 0,85 NaHO trova $(\alpha)_D$ = 250°, e il Walden pel suo miscuglio N. 6, corrispondente alle proporzioni $UO_2 . C_4H_5O_6$. K + 0,6 KHO trova $(\alpha)_D$ = 265°. Dove i nostri risultati non concordano, è sulla quantità massima di alcali che si può aggiungere. Il Grossmann, operando alla concen-

trazione c = 0,19 % di acido tartrico, è arrivato a polarizzare miscugli delle proporzioni $UO_2 . C_4H_5O_6 . Na + 3,41 NaHO$. e solo per le proporzioni $UO_2 . C_4H_5O_6 . Na + 5,56 NaHO$ ha ottenuto precipitato, non immediato, ma dentro 5 minuti; mentre secondo l'Itzig l'acido uraniltartrico, in concentrazione non indicata, ma senza dubbio bassa a causa della sua scarsa solubilità, dà precipitato di pirouranato solo dopo aggiunta di più che due molecole di potassa, l'uraniltartrato potassico (concentrazione ugualmente ignota) precipita solo con quantità « abbastanza grandi » di potassa, e in ogni caso già dopo che il liquido reagisce nettamente alcalino ([1]).

Queste differenze si debbono certamente ricondurre alla diversa concentrazione a cui ognuno ha operato, la quale ha influenzato più o meno la separazione del pirouranato, perchè ad esempio nel caso del Grossmann è certo che in alcuni dei suoi miscugli limpidi egli si è spinto fino alla decomposizione completa del complesso uranilotartrico: così nel 9° della sua tabella, $UO_2 . C_4H_5O_6 . Na + 3,41 NaHO$, dove i poteri rotatori corrispondono sensibilmente a quelli del tartrato sodico.

Stando così le cose, io preferisco fare uso soltanto dei miei risultati, sia perchè sono stati ottenuti in condizioni di concentrazione paragonabili a quelle in cui si sono preparati i miscugli con piridina e ammoniaca che formano lo scopo di questa memoria, sia anche perchè, le soluzioni di uranilotartrato più concentrate rispetto alla potassa essendosi ottenute per ridissoluzione, come si è visto, di un precipitato iniziale, ci danno la maggior garanzia di rappresentare veri equilibri, e non stati metastabili. In queste condizioni, la potassa che si aggiunge al liquido senza determinarvi forte reazione alcalina nè permanente precipitato, non può, a parer mio, servire ad altro che a salificare il gruppo acido ancora libero (quello a destra) della formula di struttura proposta dall'Itzig, che per ora non c'è ragione di non accettare:

$$KCO_2 . CH(OH) . CH(OH) . CO_2 . UO_2 . OH$$

e se la quantità di potassa raggiunge solo, al massimo, il 72 % della teorica, ciò dipende dalla scarsa acidità del gruppo $-CO_2 . UO_2 . OH$ (l'idrato di uranile libero, come è noto, ha funzione acida debolis-

([1]) Ber., *34*, 1901 (3825).

sima) per la quale il sale che si forma è fin dal principio un poco idrolizzato, donde una piccola alcalinità, non riconoscibile, in presenza del giallo del sale uranilico, alla fenolftaleina, ma che però va crescendo fino a determinare, a un certo punto, la demolizione dell'anione complesso, con precipitazione di pirouranato potassico. Quel 72 % di potassa corrisponde perciò a un punto singolare nel quale la concentrazione dell'alcali libero, proveniente dall'equilibrio idrolitico: $\text{-CO}_2 . \text{UO}_2 . \text{OK} + \text{H}_2\text{O} \rightleftarrows \text{-CO}_2 . \text{UO}_2 . \text{OH} + \text{KHO}$ raggiunge il valore corrispondente alla precipitazione:

$$\text{-CO}_2 . \text{UO}_2 . \text{OK} + \text{KHO} = \text{-CO}_2\text{K} + \text{HO} . \text{UO}_2 . \text{OK}.$$

Questi ragionamenti portano così ad attribuire all'anione uranilotartrico una stabilità assai piccola, la quale è del resto in pieno accordo colla decomposizione che, a giudicare dai dati polarimetrici, esso subisce, come si è visto, già per effetto del solfatoione.

Perciò, dal punto di vista della teoria ionica, il potere rotatorio della soluzione col 70 % di potassa rappresenta un minimo che non può oltrepassarsi, (nel campo degli equilibri stabili, v. sopra) e quindi, se invece di potassa si usano altre basi più deboli (meno ionizzate), e sia pure in eccesso, dovremo arrivare a poteri rotatori al più uguali, o più probabilmente maggiori, restando libera, per la maggiore idrolisi, una maggiore quantità del sale monoacido:

$$\text{X} . \text{CO}_2 . \text{CH (OH)} . \text{CH (OH)} . \text{CO}_2 . \text{UO}_2 . \text{OH},$$

che ha un potere rotatorio, come si è visto, verso 432° (mentre pel sale bibasico si calcola all'incirca, per extrapolazione lineare delle mie polarizzazioni in presenza di potassa, un $(\alpha)_D$ di 212° per la soluzione più concentrata, 208° per la diluita).

Ora questo è appunto il comportamento dei miscugli con ammoniaca e piridina. Dell'ammoniaca, base abbastanza forte ($K = 2 . 10^{-5}$) si può usare, come si è visto, solo le proporzioni $\text{UO}_2 . \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{NH}_3$ senza avere precipitato, e le soluzioni risultanti hanno un $(\alpha)_D$ verso 271°, mentre della piridina, più debole, ($k = 2 . 10^{-9}$) si può usare anche quattro molecole, e l' $(\alpha)_D$ è verso 290°. Ne deduciamo così che l'azione delle due basi volatili sul tartrato di uranile o acido uraniltartrico consiste solo in una salificazione più o meno spinta dei suoi due gruppi acidi, escludendosi la formazione di composti specifici di addizione.

Per controllare in un certo modo queste conclusioni ho determinato direttamente l'influenza dell'ammoniaca libera sul potere rotatorio dell'uraniltartrato potassico. L'addizione di ammoniaca titolata alla solita soluzione di uranilotartrato nel rapporto equimolecolare dà inizialmente una soluzione limpida, che però si intorbida rapidamente per formazione di un precipitato giallovivo, leggero e voluminoso. Questo scomparve solo dopo aver aggiunto tanto HCl titolato che l'ammoniaca libera si trovava nel rapporto

$$UO_2 . C_4 . H_5O_6K : NH_3 = 100 : 70,7,$$

cioè all'incirca lo stesso trovato nel caso della potassa. Il liquido. polarizzato alla luce del sodio senza filtraraggi, diede:

I. $\alpha = 13^0,09$: $(\alpha)_D = 269^0,8$; $t = 26^0,4$.
II. $\alpha = 5^0,21$; $(\alpha)_D = 268^08$; $t = 25^0,8$.

Come si vede, sono all'incirca gli stessi valori trovati colla potassa: le nostre conclusioni risultano così sperimentalmente confermate.

Per completezza, ho anche esaminato l'influenza dell'acidulazione. La solita soluzione, addizionata di tanto HCl titolato da liberarne 63,5 molecole $^0|_0$ di ac. uranilotartrico (insieme, naturalmente, colla quantità equivalente di KCl, che del resto. come si è visto, ha influenza praticamente trascurabile), diede, alla luce del sodio senza filtraraggi:

I. $\alpha = 14^0,1$; $(\alpha)_D = 288^0,7$; $t = 24^0,4$.
II. $\alpha = 6^0,16$; $(\alpha)_D = 317^0,9$ $t = 24^0,8$.

Quando invece l'HCl era tanto da liberare 31,8 molecole $^0|_0$ di ac. uranilotartrico si ebbe, nelle stesse condizioni:

I. $\alpha = 17^0,83$; $(\alpha)_D = 367^0,3$; $t = 24^0,4$.
II. $\alpha = 7^0,18$; $(\alpha)_D = 370^0,5$; $t = 24^0,8$.

La diminuzione del potere rotatorio era prevedibile, sapendosi che l'acido uranilotartrico è meno attivo dei suoi sali. Se si ammette, come prima approssimazione, che il potere rotatorio vari linearmente colla quantità di HCl, so ne ricalcola pel sale neutro una attività (e cioè 445^0 per la soluz. più concentrata, 423^0 per la diluita) poco diversa dalla reale. Invece per l'ac. uranilotartrico libero si arriva

a valori (206° e risp. 254°) notevolmente diversi dai reali, segno che la variazione lineare non vale per tutti i miscugli.

Ed a proposito del potere rotatorio dell'uranilotartrato potassico, le mie misure gli assegnano concordemente un valore intorno a + 433°, dedotto sia dalle osservazioni dirette sia per extrapolazione dalle soluzioni alcaline o acide. Invece le osservazioni di Itzig gli danno un valore intorno a 336°. Poichè tanto il modo di preparazione di Itzig quanto il mio danno sufficienti garanzie di purezza non saprei spiegare le differenze che coll'ammettere che il bitartrato usato dal detto autore si fosse, durante le operazioni, parzialmente racemizzato. A ogni modo, poichè ogni divergenza dalla composizione del sale neutro sia nel senso acido che nell'alcalino conduce, come si è visto, a una diminuzione di attività, il potere rotatorio di esso non può esser minore di quello trovato da me.

Come indiretta conferma può anche considerarsi il potere rotatorio massimo di 400° trovato dal Grossmann pei miscugli di tartrato uranilico + soda, tanto più che in casi analoghi (molibdotartrati, sec. Rosenheim) si è trovato che i sali sodici ruotano sempre un po' meno dei corrispondenti potassici.

Chinato uranilico. $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2$. Ottenuto da nitrato uranilico e chinato potassico.

$UO_2(C_7H_{11}O_6)_2$. Ac. chinico °/₀ v. = 9,60 a 13°.

luce	t°	—α	— (α)	t°	—α	— (α)
R	13,1	10,78	56,2	31,0	10,08	52,5
G	13,0	14,10	73,5	30,8	13,18	70,2
V	13,1	16,82	87,6	31,1	15,58	81,2
B	13,1	17,47	92,0	31,1	16,06	83,4

Lo stesso. Ac. chinico °/₀ v. = 4.80 a 13°,5.

luce	t°	—α	— (α)	t°	—α	— (α)
R	13,4	5,42	53,3	31,8	4,98	49,8
G	13,4	6,66	69,6	32,0	6,21	64,7
V	13,4	8,00	83,4	32,0	7,37	76,8
B	13,4	8,46	88,2	31,5	7,92	82,5

Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 2,40 a 13°,6.

luce	t°	—α	—(α)	t°	—α	—(α)
R	13,6	2,51	52,0	31,9	2,31	48,2
G	13,6	3,23	67,3	32,2	2,99	62,3
V	13,6	3,83	79,8	31,8	3,53	73,6

TABELLA X. $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2$. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 9,60.

luce	(α)t	Δ
R . .	—55,8+0.26 (t—15°)	1
G . .	—73,1 -0,18 »	1,31
V . .	—86,9+0,35 »	1,55
B . .	—91,0+8.48 »	1,63

TABELLA XI. Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80.

luce	(α)t	Δ
R . .	—53,0+0,19 (t—15°)	1
G . .	—69,2+0,28 »	1,30
V . .	—82,9+0,35 »	1,56
B . .	—87,5+0,31 »	1,65

TABELLA XII. Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 2,40.

luce	(α)t	Δ
R . .	—51,7+0,21 (t—14°)	1
G . .	—66,9+0,27 »	1,29
V . .	—79,3+0,34 »	1,53

Clorurato uranilico + ammoniaca $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + NH_3$. — Ottenuto aggiungendo a soluzioni preparate come le precedenti una soluzione titolata di ammoniaca.

$UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + NH_3$. Ac. chinico % v = 4,80 a 14°,6.

luce	t°	— α	— (α)	t°	— α	— (α)
R	14.2	5,32	55,4	27,5	5,23	54,4
G	14,5	6,75	70,3	27,5	6,69	69,6
V	14,3	7,44	77,5	27,3	7,40	77,0
B	14,0	7,49	78,1	27.5	7,47	77,8

Lo stesso. Ac. chinico % v. = 2,40 a 13°,9 (luce G) (1).

t°	— α	— (α)
13,8	3,19	66,7
27,6	3,20	66,5

Lo stesso. Ac. chinico % v. = 1.204 a 15°.1 (luce G).

t°	— α	— (α)
15,2	1,58	65,5
27,9	1,58	65,5

(1) Per questo e per qualche altro miscuglio riportiamo le sole polarizzazioni alla luce gialla del sodio, sebbene si siano eseguite anche quelle con le altre luci perche esse, dato i piccoli angoli osservati, non ci hanno dati valori sufficientemente esatti.

TABELLA XIII. $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + NH_3$. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80.

luce	(α)t	Δ
R . .	−55,3+0,08 (t−15°)	1
G . .	−70,2+0,05 »	1,27
V . .	−77,4+0,04 »	1,40
B . .	−78,1+0,02 »	1,41

TABELLA XIV. Lo stesso. (Luce G).

Ac. chinico $^0/_0$ v.	− (α)t
2,40	− 66,7
1,204	− 65,5

Chinato uranilico + ammoniaca in eccesso $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + 2NH_3$. — ottenuto come sopra.

$UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + NH_3$. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80 a 14°,7.

luce	t°	− α	− (α)	t°	− α	− (α)
R	14,6	5,07	52,9	27,5	4,99	52,0
G	14,9	6,63	69,1	27,4	6,37	66,4
V	14,8	7,62	79,5	27,3	7,41	77,2
B	14,7	7,73	80,5	27,0	7,48	77,9

Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 2,408 a 13°,7 (luce G).

t°	− α	− (α)
13,7	3,20	66,5
27,2	3,17	65,9

Lo stesso, Ac. chinico $^0/_0$ v. = 1,204 a 14°,1 (luce G).

t°	— α	— (α)
14,0	1,69	70,2
27,6	1,69	70,2

TABELLA XV. $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + 2NH_3$. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80.

luce	(α)t	Δ
R . .	52,9+0 07 (t—15°)	1
G . .	—69,1+0,23 »	1,37
V . .	—79,5+0,19 »	1,47
B . .	—80,5+0,21 »	1,49

TABELLA XVI. Lo stesso (luce G).

Ac. chinico °/₀ v.	(α)t
2,408	—66,5+0.04 (t—15°)
1,204	—70,2±0 »

Chinato uranilico + *piridina* $UO_2(C_7H_{11}C_6)_2 + 4C_5H_5N$. Da nitrato uranilico. chinato potassico e un volume determinato di piridina pura.

$UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + 4,C_5H_5N$. Ac. chin. $^0/_0$ v. = 9,60 a 13°,0.

luce	t°	— α	— (α)	t°	— α	— (α)
R	13.1	11,51	62,0	28,8	11,30	58,8
G	13,0	14,78	77,0	29,0	14,55	75,7
V	13.1	16.41	85.4	28,8	16,15	84,1

Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80 a 13°.6.

luce	t°	— α	— (α)	t°	— α	— (α)
R	13,7	5,56	57,8	35,7	5,45	56,8
G	13,7	7,12	74,2	35.6	7.00	72,9
V	13,7	7.70	80,2	35,7	7,66	79,8

Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 2.40 a 15°,1 (luce G).

t°	— α	— (α)
15,2	3,40	70,8
30,2	3,31	69.0

Tabella XVII. $UO_2(C_7H_{11}O_6)_2 + 4C_5H_5N$. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 9,60

luce	(α)t	Δ
R . .	—61,8+0,2 (t—15°)	1
G . .	—76,8+0,08 »	1,28
V . .	85.3+0,08 »	1.51

Tabella XVIII. Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 4,80.

luce	(α)t	Δ
R . .	—57,7+0,05 (t—15°)	1
G . .	—74,4+0.11 »	1,28
V . .	—80,2+0,06 »	1,42

Tabella XIX. Lo stesso. Ac. chinico $^0/_0$ v. = 2,40.

(α)t = — 70,8 + 0,10 (t — 15°).

Esaminando le tabelle precedenti (XIII a XVI) si vede che i poteri rotatori che il chinato uranilico assume per aggiunta di una molecola di ammoniaca subiscono una variazione insignificante per aggiunta di una seconda molecola, la quale perciò, a causa della

stretta relazione fra potere rotatorio e costituzione chimica, avrebbe avuto azione chimica nulla. Si viene così a escludere la formazione di un composto di addizione (ammoniacato); l'ammoniaca avrebbe agito solo come base, e questo viene confermato dal fatto che una quantità di ammoniaca superiore alle due molecole determina quasi subito la formazione di un precipitato giallo vivo, quasi esente di sostanza organica, che è essenzialmente un miscuglio di pirouranati potassico e ammonico.

Per quanto concerne i poteri rotatori dei miscugli con piridina (Tabelle XVII e XVIII) noi vediamo che sono un po' superiori a quelli dei corrispondenti con ammoniaca. L'ordine di grandezza, peraltro. rimane pur sempre lo stesso (poichè le differenze raggiungono al massimo l'8 % dei numeri trovati con ammoniaca), onde è assai verosimile che si abbia che fare in ogni caso collo stesso tipo di composti. e cioè uranilo-chinati (contenenti probabilmente una molecola di base per una di acido), mentre il fatto che anche nel caso del tartrato di uranile si è trovata la stessa relazione fra i miscugli con ammoniaca (tabelle VII a IX) e quella con piridina (tabelle IV a VI) mostra che deve trattarsi di una regolarità generale. La possibilità di aggiungere alla soluzione di chinato uranilico, senza aver precipitato, quantità molto maggiori di piridina (4 mol.) che di ammoniaca (2 mol.) sta in relazione colla minore energia della prima base, come fu esposto a proposito del tartrato di uranile.

Poichè il comportamento sia del tartrato che del chinato uranilico in presenza di ammoniaca o di piridina mostra che questi sali sono incapaci di dare, con dette basi, prodotti complessi di addizione ma si limitano a formare gli stessi sali che si hanno cogli alcali fissi (solo un po' più idrolizzati), così nel caso del malato uranilico, o piuttosto acido uranilomalico ([1]) ci siamo limitati a esaminare i miscugli con la sola ammoniaca. la più energica fra le due, essendo certo, date le analogie fra gli acidi malico e tartarico, che anche in questo caso non si avrà che un uranilomalato ammonico.

Malato di uranile + ammoniaca $UO_2 . C_4H_4O_5 + 2NH_3$. — Ottenuto da soluzione titolata di nitrato di uranile, malato potassico, ammoniaca.

([1]) Itzig, Ber. 34, 1901, (2826).

$UO_2 . C_4H_4O_5 + 2NH_3$. Ac. malico % v. = 3,346 a 14°.5.

luce	t°	— α	— (α)	t°	—	— (α)
R	14,5	20,07	299,9	27,4	19,76	295,3
G	14,5	27,63	412,9	27,4	27,22	406,8
V	14,5	36,99	552,7	27,5	36,21	541,1
B	14,6	38,62	577,1	27,5	37,55	561,1

Lo stesso. Ac. malico % v. = 1.673 a 14°,7.

luce	t°	— α	— (α)	t°	— α	— (α)
R	14,5	10,15	303,3	27,6	9,98	298,3
G	14.6	13,91	415,7	27,7	13,76	411,2
V	14,5	19,00	567,8	27,6	18,64	557,0
B	14,6	19,87	593,8	27,5	19,44	580,9

Lo stesso. Ac. malico % v. = 0,836 a 14°,5.

luce	t°	— α	— (α)	t°	— α	— (α)
R	14,6	4,99	298,3	27,7	4,94	295,3
G	14.5	6,83	408,2	27,7	6,74	402,8
V	14,5	9,56	571,4	27,7	9,40	561,9
B	14,6	10,10	603,3	27,8	9,88	590,6

TABELLA XX. $UO_2 . C_4H_4O_5 + 2NH_3$. Ac. malico % v. = 3,346.

luce	(α)t	Δ
R . .	—300+0,4 (t—15°)	1
G . .	—413+0,5 »	1,38
V . .	—552+0,9 »	1,84
B . .	—577+1,2 »	1.92

TABELLA XXI. Lo stesso. Ac. malico $^0/_0$ v. = 1,673.

luce	(α)t	Δ
R . .	−303+0,4 (t−15°)	1
G . .	−416+0.3 »	1,37
V . .	−567+0,8 »	1,87
B . .	−593+1,0 »	1,96

TABELLA XXII. Lo stesso. Ac. malico $^0/_0$ v. = 0,836.

luce	(α)t	Δ
R . .	−298+0,4 (t−15°)	1
G . .	−408+0,1 »	1,37
V . .	−571+0,7 »	1,91
B . .	−603+1,0 »	2.02

RIASSUNTO.

1. Si sono determinati per luci di diverse lunghezze di onda e per la temperatura verso 15° e varso 30° i poteri rotatori del tartrato e del chinato uranilico sia soli che in presenza di ammoniaca o piridina.

Si son fatte anche misure sul malato uranilico + ammoniaca.

II. I risultati portano ad escludere la formazione di prodotti complessi di addizione, ottenendosi solo gli stessi sali come con gli alcali fissi.

III. Si sono esaminate le variazioni che il potere rotatorio del trattato uranilico subisce per aggiunte diverse di potassa, mostrando che stanno in relazione colla formazione di due sali diversi, mono- e bibasico.

IV. Da queste misure, e dalle variazioni nel potere rotatorio del tartrato uranilico in presenza di solfato potassico risulta che l'anione complesso uranilotartrico possiede una scarsa stabilità.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Responsabile **Emanuele Paternò**

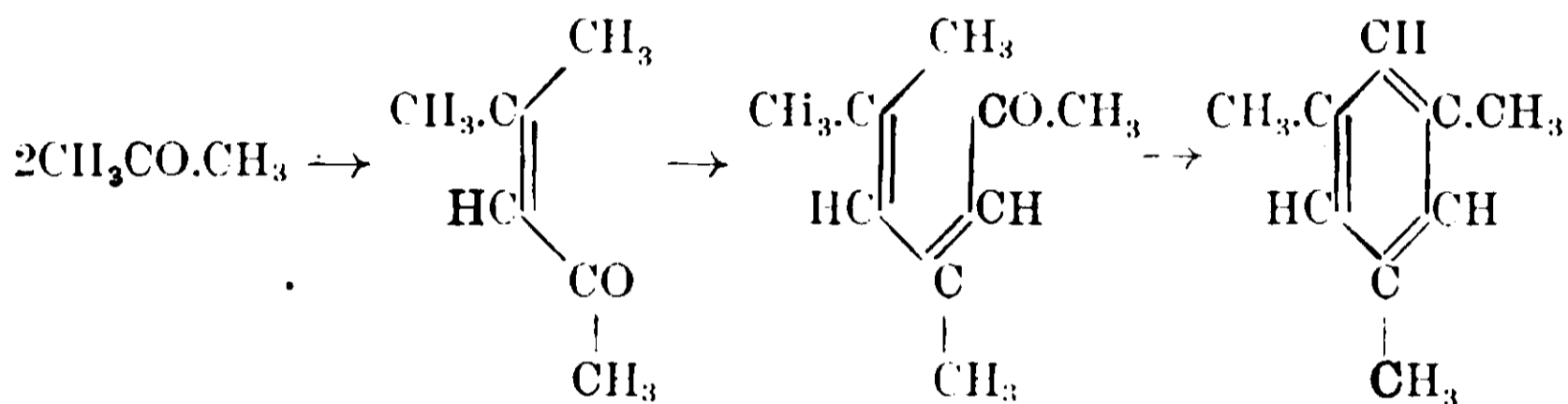
Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

Sulla condensazione dell'acetofenone mediante l'etilato sodico.

Nota I di C. GASTALDI e F. CHERCHI.

(Giunta il 7 luglio 1915).

Fino al 1888 si riteneva che una conferma della formula di struttura proposta dal Kekulé pel benzolo, cioè dell'esistenza in questo dei tre doppi legami, consistesse nella sintesi del mesitilene (trimetilbenzolo) dall'acetone, così rappresentata schematicamente.

$$2CH_3CO.CH_3 \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C\diagup \\ HC\| \\ \diagdown CO \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.C\diagup \quad CO.CH_3 \\ HC\| \qquad |CH \\ \diagdown C \diagup\!\!\diagup \\ | \\ CH_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH \\ CH_3.C\diagup\!\!\diagup \quad \diagdown\!\!\diagdown C.CH_3 \\ HC\| \qquad |CH \\ \diagdown C \diagup\!\!\diagup \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Però quando Claisen ([1]) escluse per il forone la formula asimmetrica $(CH_3)_2—C=CH—C(CH_3)=CH—COCH_3$ e dimostrò per detto composto la formula simmetrica $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>C = CH — CO = CH = C\!\!<\!\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$ venne a mancare la prova della sintesi graduale del nucleo benzolico e si arrivò alla conclusione che quantunque l'ossido di mesitile ed il forone si possono considerare, per la loro formula grezza, come prodotti intermedi fra l'acetone e il mesitilene, essi non sono i composti dai quali il mesitilene prende origine.

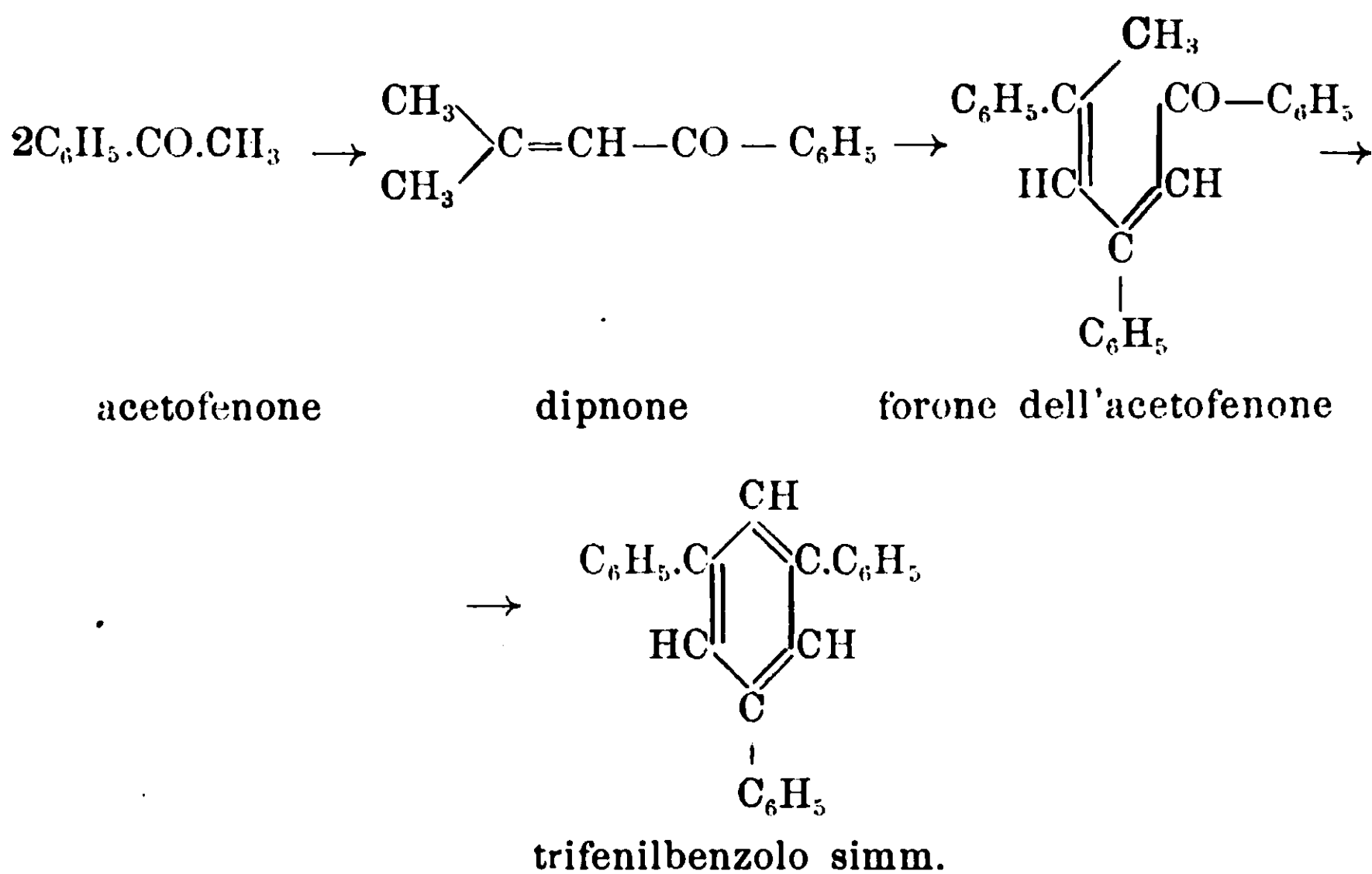
A tale punto era la questione quando Delacre iniziò le sue ricerche sulla condensazione dell'acetofenone. Egli intendeva ripetere coll'acetofenone la stessa sintesi tentata coll'acetone, cioè la formazione graduale del nucleo benzolico secondo lo schema:

([1]) Annalen *180*, *4* (1875).

$2C_6H_5.CO.CH_3 \rightarrow (CH_3)_2{>}C{=}CH{-}CO{-}C_6H_5 \rightarrow$ CH₃ / $C_6H_5.C$ $CO{-}C_6H_5$ / HC CH / C / C_6H_5 $\rightarrow$

acetofenone — dipnone — forone dell'acetofenone

$\rightarrow$ CH / $C_6H_5.C$ $C.C_6H_5$ / HC CH / C / C_6H_5

trifenilbenzolo simm.

I dati sperimentali sembravano in principio favorevoli alle vedute di Delacre; infatti detto autore condensando l'acetofenone con acido cloridrico secco ottenne il dipnone, ed, avendo osservato che prolungando l'azione dell'acido cloridrico diminuiva la quantità di dipnone e si formava il trifenilbenzolo simmetrico, concluse che il dipnone era veramente il prodotto intermedio fra l'acetofenone e il trifenilbenzolo simmetrico. Siccome però i tentativi fatti per ottenere dal dipnone il forone deil'acetofenone, condensando una molecola di dipnone con una di acetofenone, non portarono a nessun risultato, cosi Delacre finì per ammettere che il trifenilbenzolo simmetrico non si forma secondo il processo:

acetofenone $\rightarrow$ dipnone $\rightarrow$ forone $\rightarrow$ trifenilbenzolo simmetrico

ma prende origine da altri prodotti di condensazione del dipnone.

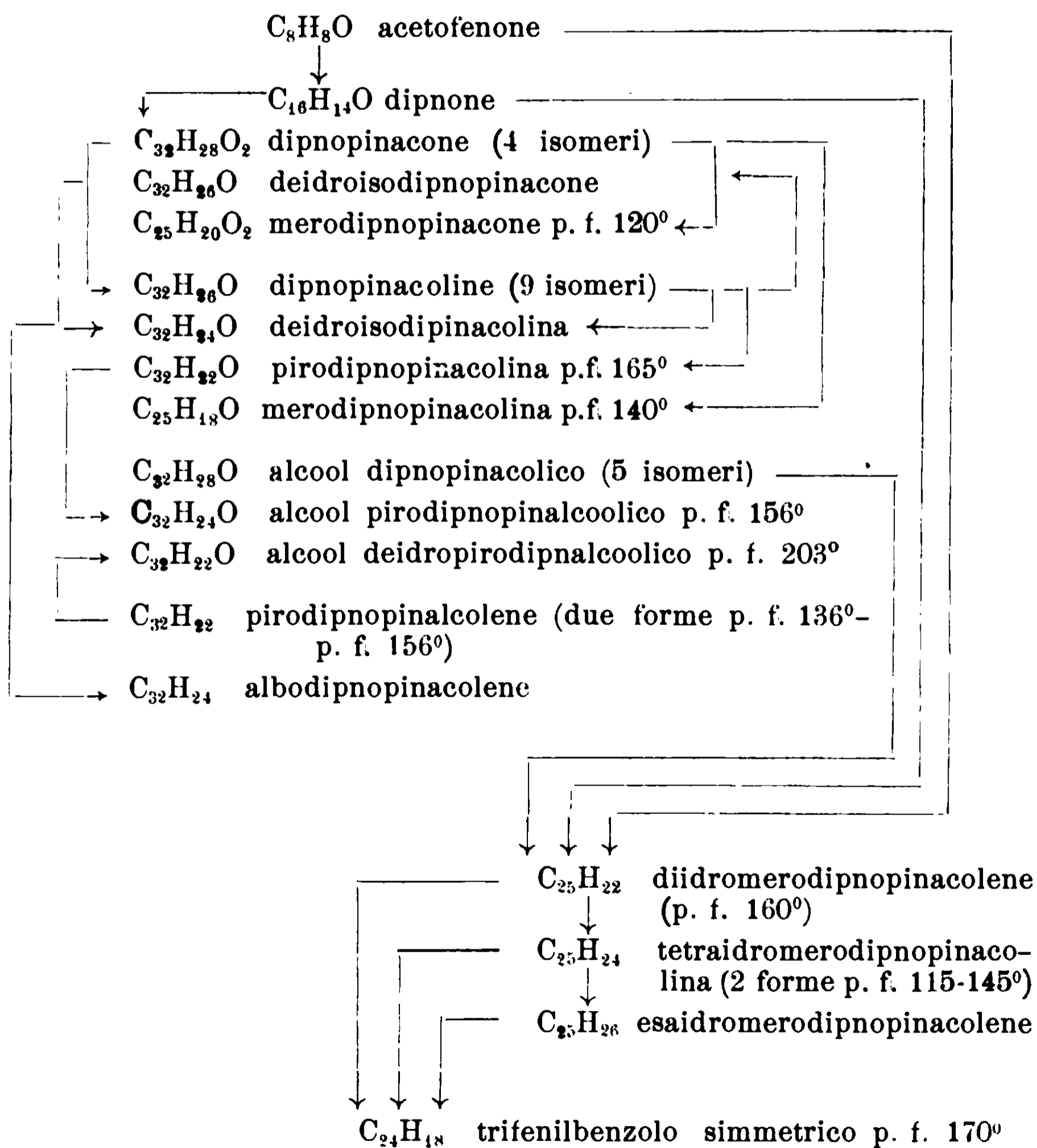
Infatti il citato autore, per azione della potassa alcoolica sul dipnone. ottenne un dimero del dipnone, il dipnopinacone $C_{32}H_{28}O_2$, il quale può perdere una molecola d'acqua e dare una delle nove dipnopinacoline $C_{32}H_{26}O$ ora conosciute. L'alcool corrispondente a detta dipnopinacolina si scinde in modo quantitativo secondo l'equazione.

$$C_{32}H_{28}O \rightarrow C_7H_6O + C_{25}H_{22}$$

in aldeide benzoica e nell'idrocarburo $C_{25}H_{22}$. Di questo idrocarburo Delacre non riuscì di stabilire la costituzione, tuttavia egli lo ritenne

come il prodotto più importante della sintesi del nucleo benzolico, non soltanto perchè per semplice riscaldamento esso fornisce il trifenilbenzolo simmetrico, ma anche perchè il suo derivato biidrogenato si scinde quantitativamente in trifenilbenzolo allibenzolo ed etilbenzolo:

$$2\,C_{25}H_{24} \longrightarrow C_{24}H_{18} + 2\,C_9H_{10} + C_8H_{10}$$

Ad ogni modo l'importanza degli idrocarburi $C_{25}H_{22}$ e $C_{25}H_{24}$ appare evidente dal fatto che essi si ottengono dalla maggior parte dei composti costituenti il gruppo del dipnopinacone come risulta dal seguente specchietto [1]

[1] Bull. de l'Acc. roy. de Belgique — *1890*, 463; *1891*, 470; *1900*, 64, 68, 293; Chem. Zeutralblat *1902*, II, 197; *1903*, II, 1373, *1911*, I, 316; *1912*, I. 327; Ann. de Chimie et de Phys. (9). 2, 63 (1914).

Più tardi Stobbe (1) tentando di condensare l'acetofenone con il malonato di etile per mezzo dell'etilato sodico secco in presenza di etere anidro, ottenne in piccola quantità un idrocarburo fusibile a 131°-132° al quale, basandosi semplicemente sui risultati analitici e sui supposti processi di formazione (che esporremo più avanti) attribuì la formula grezza $C_{16}H_{14}$, ed una sostanza fusibile a 183° che riteneva fosse il forone deil'acetofenone $C_{24}H_{20}O$, ma alla quale, in base ai numeri ricavati dall'analisi, dovette attribuire la formula $C_{24}H_{18}O$.

Recentemente Eijkmann (2) riprendendo lo stesso argomento, cioè volendo preparare l'acido β-metilcinnamico $C_6H_5\text{--}C(CH_3){=}CHCOOH$ per azione dell'estere malonico sull'acetofenone in presenza di etilato sodico usando come solvente l'etere anidro, ottenne invece; oltre al metilfenilcarbinolo $C_6H_5CH(OH)-CH_3$ ed all'acido β-etilfenacilmalonico $C_6H_5CO-\underset{C_2H_5}{\underset{|}{CH}}-CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup COOH}{\diagdown COOH}$, due prodotti di condensazione dell'acetofenone già conosciuti e cioè: il dipnone $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}\!\!>C=CH-COC_6H_5$ e l'α-isodipnopinacolina $C_{32}H_{26}O$ di Delacre e Gesché (3) man non l'idocarburo fusibile a 131°-132° isolato da Stobbe (loc. cit.) Occupandoci pel momento soltanto del lavoro di questo ultimo chimico, diremo che egli interpretò la formazione dell'idrocarburo $C_{16}H_{14}$ in due modi; cioè sia ammettendo che due molecole di acetofenone eliminassero in un primo tempo due molecole di acqua

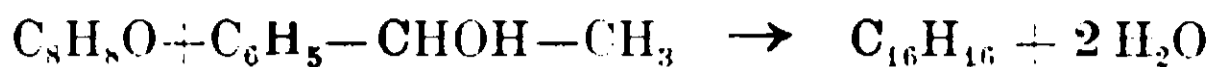
$$2\,C_8H_8O \longrightarrow C_{16}H_{12} + 2\,H_2O$$

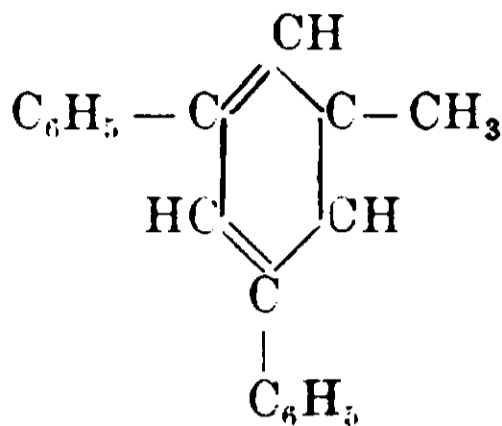
e che poi l'idrocarburo $C_{16}H_{12}$ così risultante addizionasse una molecola di idrogeno;

$$C_{16}H_{12} + H_2 \longrightarrow C_{16}H_{14}$$

sia ammettendo che una molecola di acetofenone reagisse direttamente con una molecola del suo prodotto di riduzione, il metilfenilcarbinolo, eliminando due molecole di acqua

(1) Berichte *34*, 1955 (1901).
(2) Chem. Zentralblatt *1904*, I. 1258.
(3) Bull. de l'Ac. de Belgique *1900*, 293 e 64.

$$C_8H_8O + C_6H_5-CHOH-CH_3 \rightarrow C_{16}H_{16} + 2\,H_2O$$

Ciò premesso, possiamo ora parlare dell'idrocarburo $C_{19}H_{16}$ il cui studio forma oggetto della presente Nota e che, come dimostreremo è il metildifenilbenzolo simmetrico

```
              CH
 C6H5 — C//  \C — CH3
         |     |
        HC\\  /CH
            C
            |
           C6H5
```

Esso fu da noi isolato per la prima volta dai prodotti secondari della preparazione del dibenzoilmetano (azione dell'etilato secco su quantità equimolecolari di acetofenone e di benzoato di etile) secondo il metodo generale di sintesi dei β-dichetoni, e la sua formazione ci indusse a ritenere che dovesse risultare per azione dell'etilato sodico sull'acetofenone. Infatti, dopo vari tentativi, potemmo ottenerlo per tale via con discreto rendimento, ed allora ci fu necessario di prendere in esame il lavoro di Stobbe e le numerose memorie di Delacre. Ma il fatto che il metildifenilbenzolo simmetrico non è mai stato ottenuto da Delacre, che pure ha condensato l'acetofenone nei modi i più svariati, dimostra che nelle condizioni di esperienza nelle quali noi ci siamo messi avvengono altre reazioni e si formano prodotti diversi da quelli finora riscontrati dal suddetto autore; ed in realtà, oltre all'idrocarburo $C_{19}H_{16}$, abbiamo già isolato anche altre due sostanze, una fusibile a 182° e l'altra a 145° delle quali ci occuperemo in una prossima Nota.

Concludendo, si può dunque asserire che i prodotti i quali si formano per azione dell'etilato sodico sull'acetofenone, nelle varie condizioni di esperienza sono numerosissimi e forse non tutti sono stati finora isolati. Di molti di quelli noti non si è, inoltre, ancora potuto stabilire con certezza la struttura, specialmente perchè, nella loro scissione danno origine a prodotti intermedi instabili che rendono impossibile seguire la graduale demolizione della loro molecola.

La mancanza di cognizioni esatte in un argomento così interessante ci ha indotti a generalizzare il metodo di preparazione che abbiamo trovato pel metildifenilbenzolo simmetrico, estendendolo ad

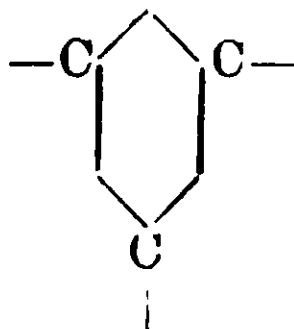
alcuni derivati parasostituiti dell'acetofenone, ed a studiare inoltre il comportamente verso gli agenti ossidanti del metildifenilbenzolo e dei suoi derivati in tal modo ottenuti.

Prima però di discutere i risultati delle nostre esperienze vogliamo ancora aggiungere che riteniamo probabile che l'idrocarburo isolato da Stobbe (loc. cit.(ed al quale egli aveva attribuito la formula $C_{16}H_{14}$, sia identico col nostro metildifenilbenzolo simmetrico $C_{19}H_{16}$, per quanto ne differisca per un grado nel punto di fusione. Ma su questo argomento è molto difficile il pronunziarsi, poichè Stobbe nulla dice del comportamento chimico del suo composto e d'altra parte i risultati delle combustioni non permettono, da soli, di fare una scelta fra le varie formule grezze, tutte a percentuali elevatissime di carbonio. Tant' è che noi stessi, in una nota preliminare [1] avevamo attribuito ai nostro idrocarburo la formula $C_{16}H_{12}$, ed è soltanto dopo uno studio completo dei suoi prodotti di trasformazione che ne abbiamo potuto stabilire con certezza la struttura.

Per azione di bicromato potassico ed acido solforico sul metildifenilbenzolo si ottiene sempre, ed esclusivamente, acido benzoico; allo stesso risultato si arriva ossidandolo con anidride cromica sciolta in acido acetico glaciale. In entrambi i processi di ossidazione si forma anche anidride carbonica,e questo risultato, assieme al fatto che per azione dell'acido nitrico (d=1,31) dà acido p-nitrobenzoico, dimostra che nell'idrocarburo esiste l'aggruppamento $C_6H_5.C\leqslant$.

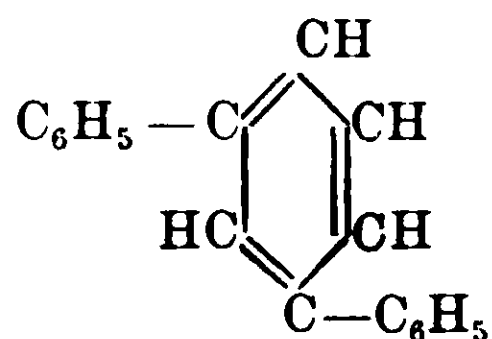
Per contro l'ipoclorito di sodio, l'acqua ossigenata, il permanganato di potassio (sia in ambiente acido che alcalino) non manifestano azione alcuna. Se invece si scalda l'idrocarburo con acido nitrico diluito (d=1,075) in tubo chiuso a 140°-150° si ottiene, con rendimento quantitativo, un composto ossigenato fusibile a 260° capace di formare cogli idrati alcalini dei sali ben cristallizzati, e che ossidato con bicromato potassico ed acido solforico, fornisce acido benzoico ed acido benzoltricarbonico simmetrico.

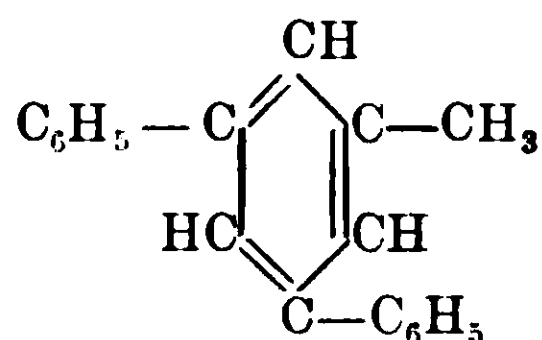
La formazione di quest'ultimo porta ad ammettere che nell' idrocarburo sia contenuto l'aggruppamento

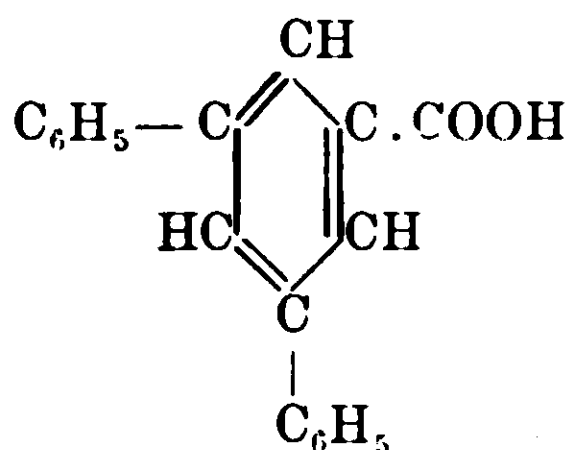
```
       /\
  —C/    \C—
    |    |
    |    |
     \  /
      C
      |
```

[1] Gazz. Chim. 44, I, 282 (1914)

D'altra parte sottoponendo alla distillazione secca il sale sodico del composto fusibile a 260° abbiamo ottenuto m-difenilbenzolo

$$C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$$

CH
C_6H_5 — C ⁄⁄ \ CH
HC \\ ⁄ CH
C — C_6H_5

Attribuendo quindi all'idrocarburo la struttura di un metildifenilbenzolo simmetrico:

CH
C_6H_5 — C ⁄⁄ \ C — CH_3
HC \\ ⁄ CH
C — C_6H_5

ed al composto fusibile a 260° la struttura di un acido difenilbenzolcarbonico simmetrico

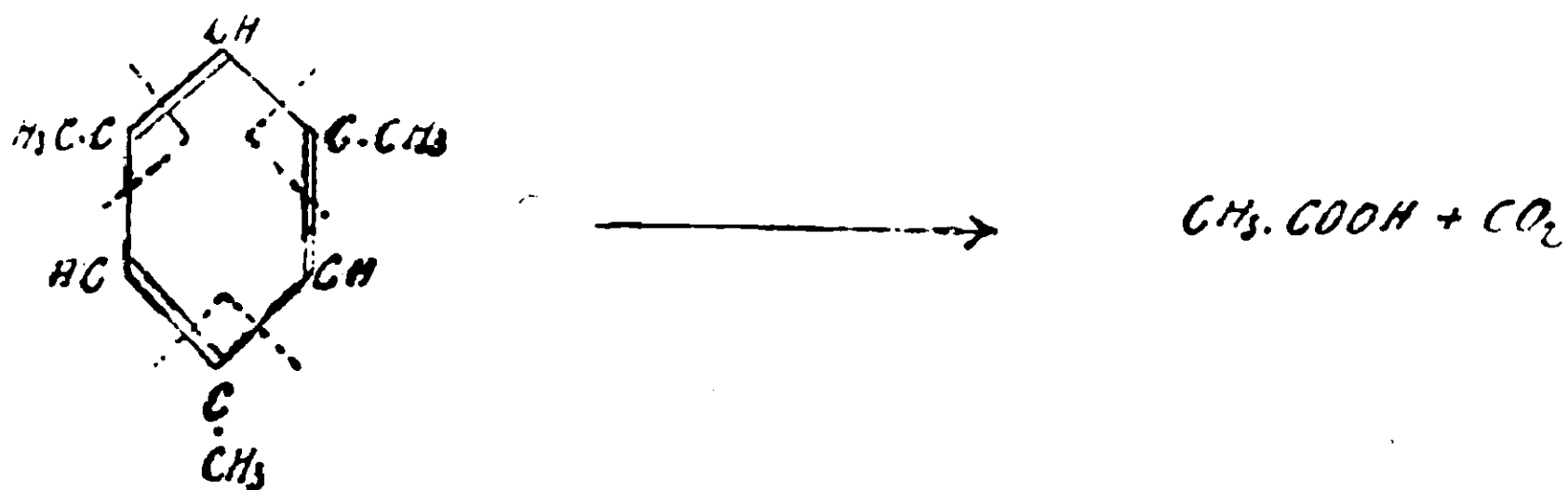
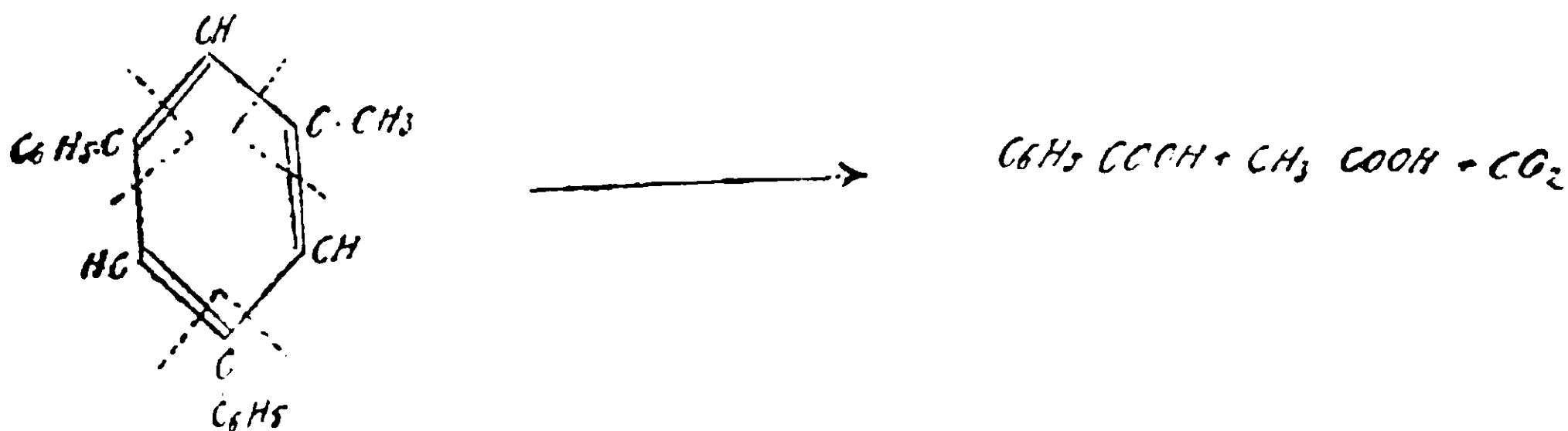
CH
C_6H_5 — C ⁄⁄ \ C . COOH
HC \\ ⁄ CH
C
|
C_6H_5

tutte le trasformazioni sopra indicate si possono facilmente spiegare. Infatti:

1) gli agenti ossidanti provocano la rottura dei doppi legami del nucleo benzolico centrale, e, come il mesitilene dà acido acetico, così il metidifenilbenzolo simmetrico dà acido benzoico:

CH
$H_3C \cdot C$ ⁄⁄ \ $C \cdot CH_3$
HC \\ ⁄ CH
C
CH_3

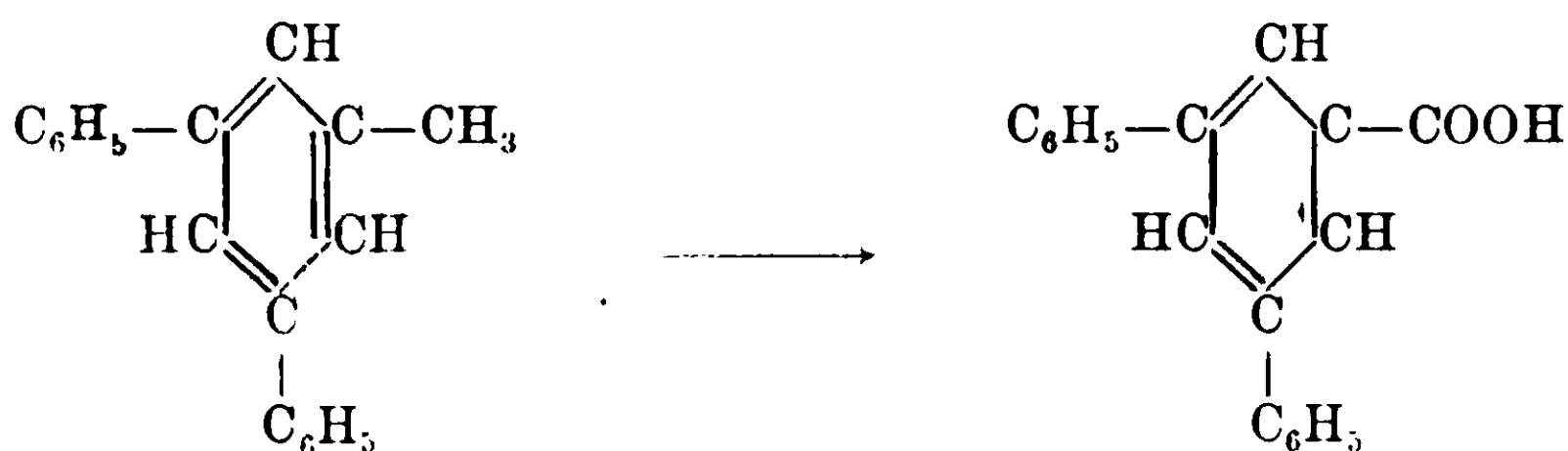
——————→ $CH_3 . COOH + CO_2$

CH
C_6H_5·C　　C·CH_3
HC　　CH
C
C_6H_5

→ C_6H_5 CCCH + CH_3 COOH + CO_2

2) l'acido nitrico d=1,075 a 140°-150° trasforma il gruppo metile in carbossile, cioè ossida l'idrocarburo in acido difenilbenzolcarbonico simmetrico:

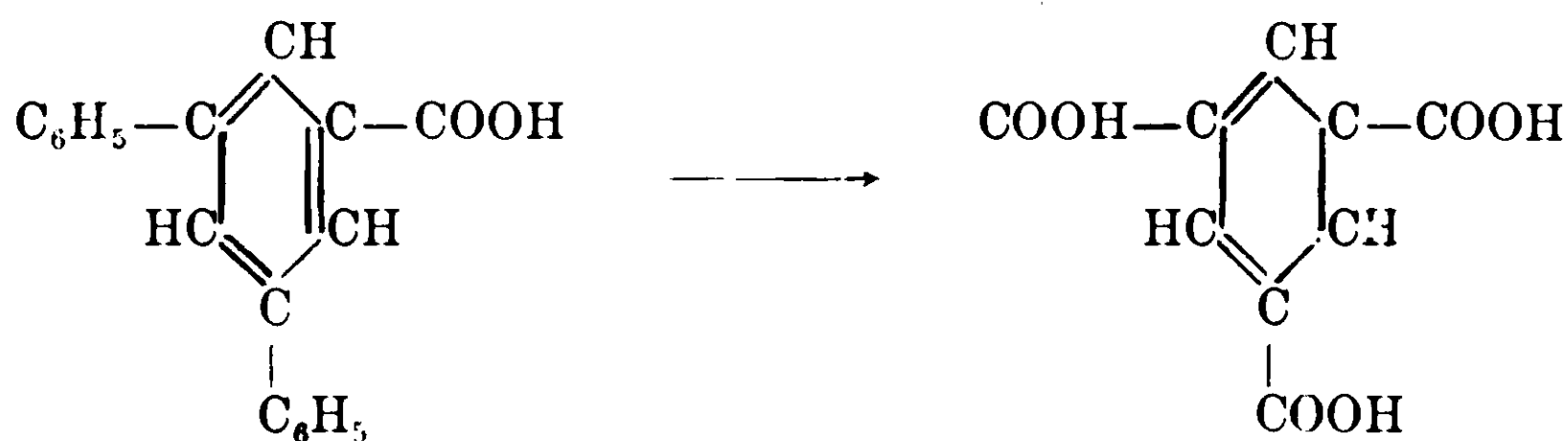
CH
C_6H_5—C　　C—CH_3
HC　　CH
C
|
C_6H_5

→

CH
C_6H_5—C　　C—COOH
HC　　CH
C
|
C_6H_5

3) l'acido difenilbenzolcarbouico simmetrico ossidato con bicromato potassico ed acido solforico dà acido benzoltricarbonico simmetrico

CH
C_6H_5—C　　C—COOH
HC　　CH
C
|
C_6H_5

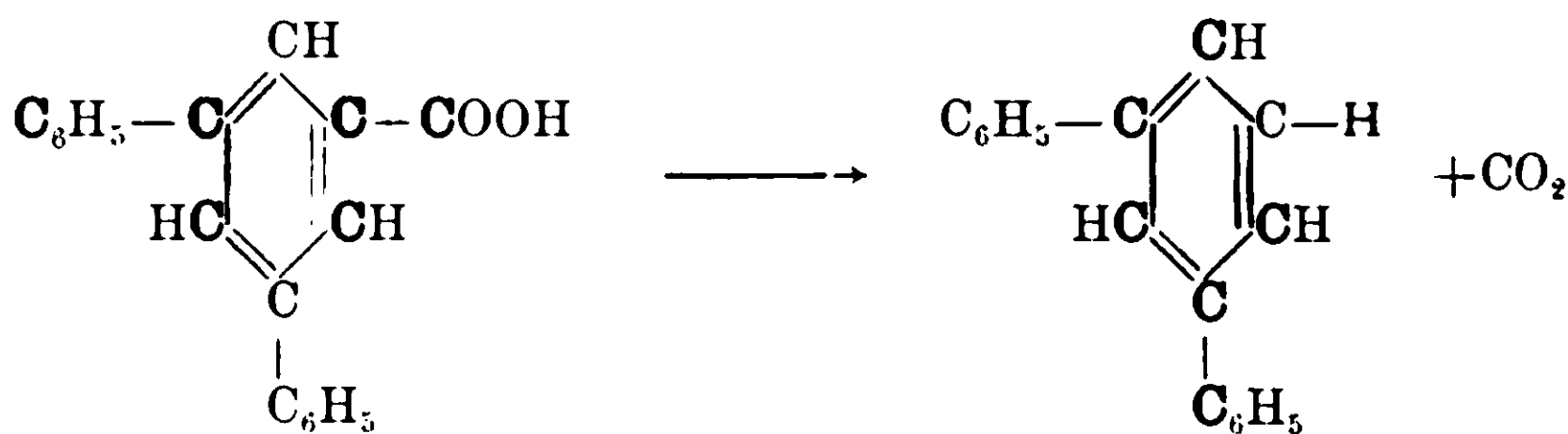
→

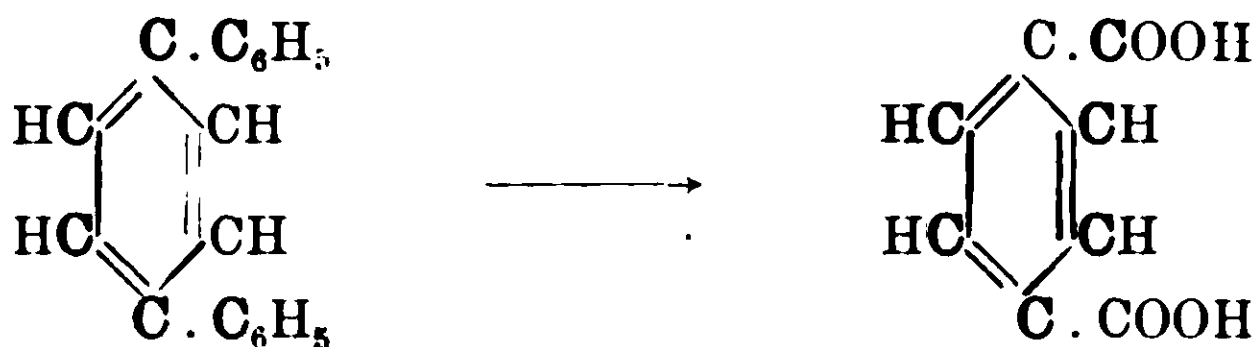
CH
COOH—C　　C—COOH
HC　　CH
C
|
COOH

4) Il sale sodico dell'acido difenilbenzolcarbonico sottoposto alla distillazione secca perde anidride carbonica e dà m-difenilbenzolo

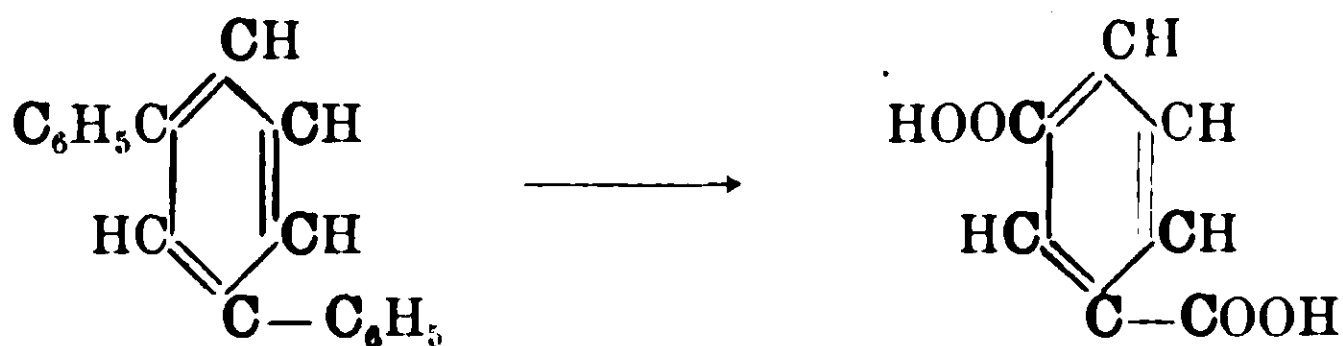
CH
C_6H_5—C　　C—COOH
HC　　CH
C
|
C_6H_5

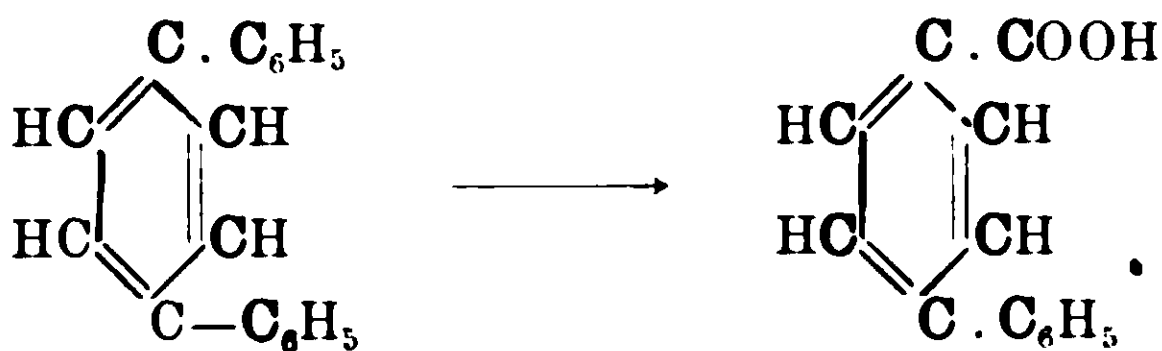
→

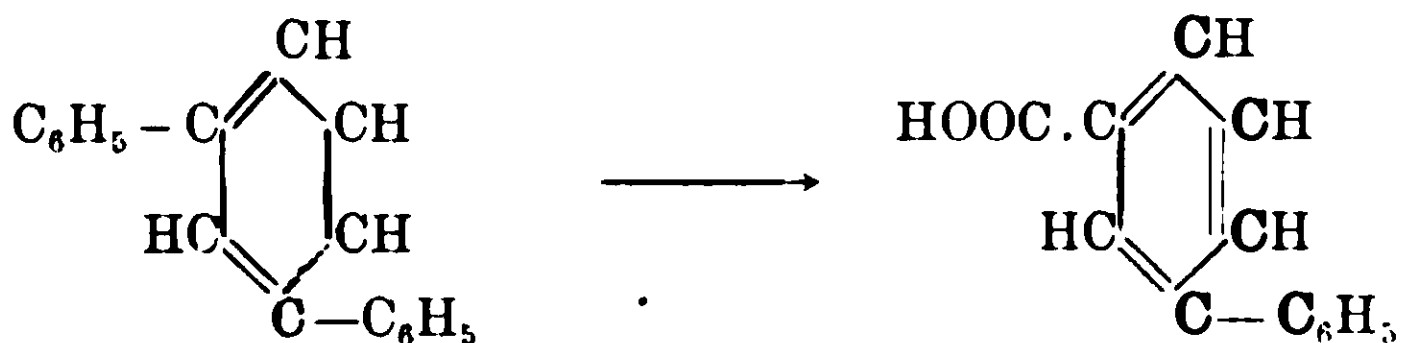
CH
C_6H_5—C　　C—H
HC　　CH
C
|
C_6H_5

$+CO_2$

La formazione dell'acido benzoltricarbonico simmetrico dall'acido difenilbenzolcarbonico si può interpretare in due modi diversi: anzitutto ammettendo che abbia luogo l'ossidazione dei gruppi fenilici a carbossilici: $C_6H_5 \longrightarrow COOH$, analogamente a quanto dimostrarono Schultz e Schmidt [1] i quali per ossidazione del p-difenilbenzolo [2] ottennero l'acido tereftalico.

```
      C.C6H5                    C.COOH
  HC⁄  ＼CH                 HC⁄  ＼CH
    |    ||      ——————→       |    ||
  HC＼  ⁄CH                 HC＼  ⁄CH
      C.C6H5                    C.COOH
```

Ma gli stessi chimici nel caso del m-difenilbenzolo non riuscirono ad avere l'acido isoftalico

```
         CH                        CH
  C6H5C⁄  ＼CH            HOOC⁄  ＼CH
       |    ||   ——————→       |    ||
     HC＼  ⁄CH               HC＼  ⁄CH
         C—C6H5                    C—COOH
```

Dal p-difenilbenzolo ottennero però anche l'acido p-difenilcarbonico

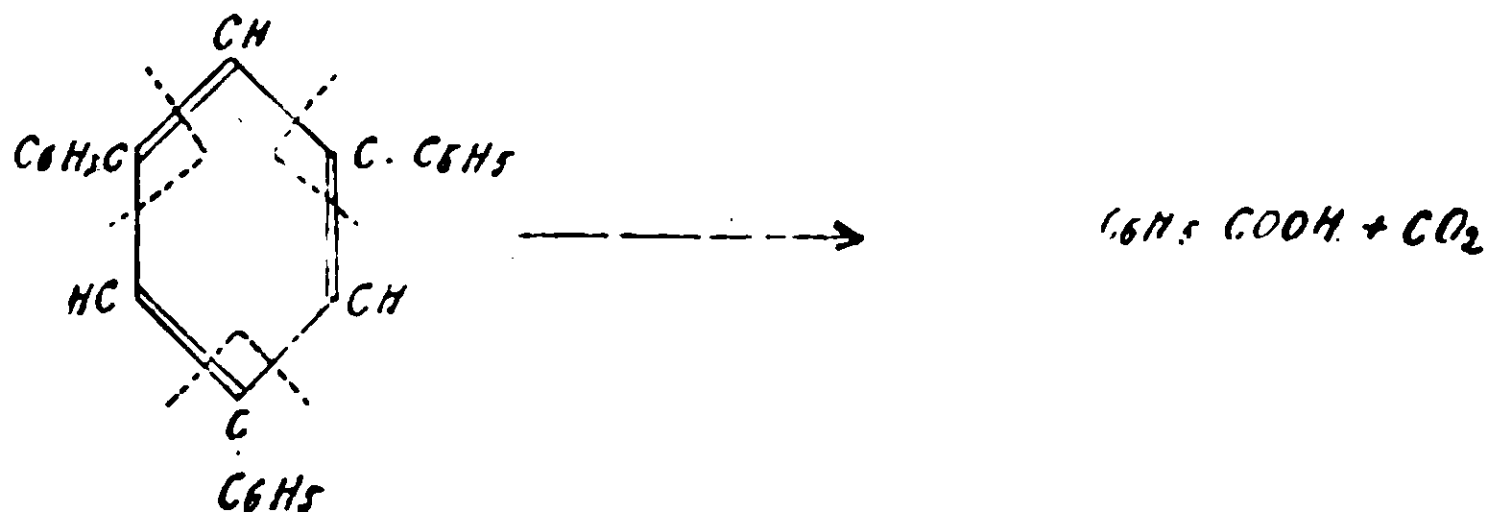
```
      C.C6H5                    C.COOH
  HC⁄  ＼CH                 HC⁄  ＼CH
    |    ||      ——————→       |    ||
  HC＼  ⁄CH                 HC＼  ⁄CH
      C—C6H5                    C.C6H5
```

ed ossidando il m difenilbenzolo ottennero tracce di acido m-difenilcarbonico

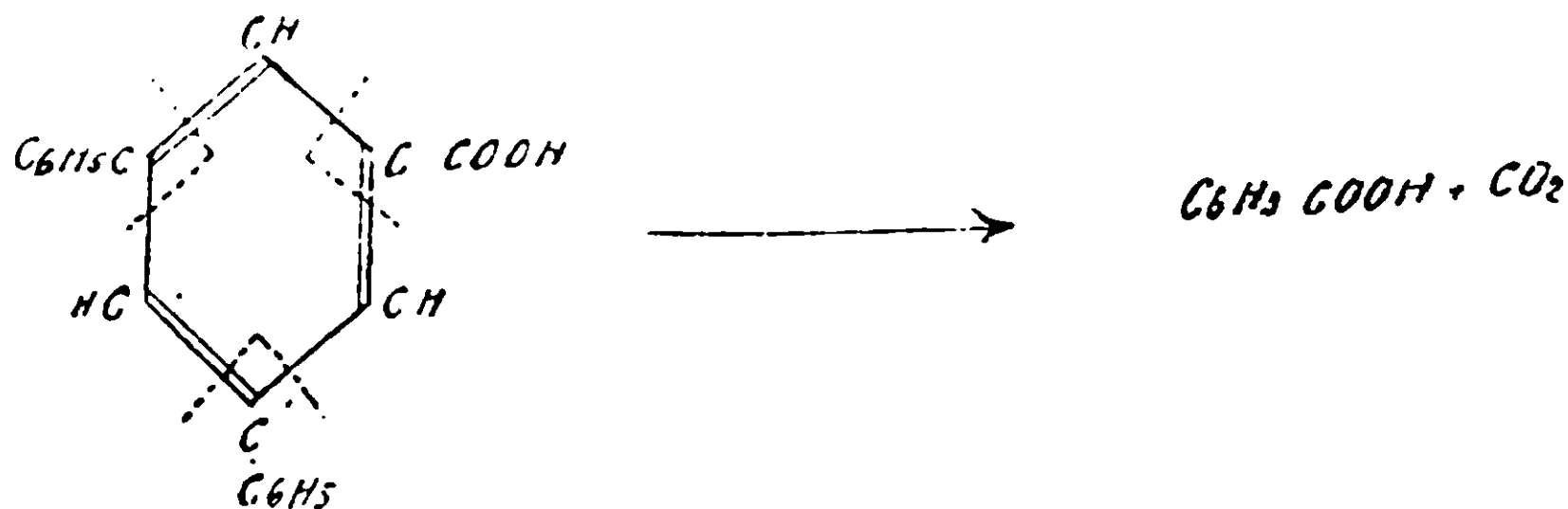
```
            CH                         CH
  C6H5 - C⁄  ＼CH          HOOC.C⁄  ＼CH
          |    ||  ——————→         |    ||
        HC＼  ⁄CH               HC＼  ⁄CH
            C—C6H5                     C—C6H5
```

[1] Annalen *203*, 129 (1880); Berichte *11*, 1755 (1878).
[2] Annalen *174*, 230 (1874).

e così pure Olgiati [1] dal bromo-m-difenilbenzolo ottenne l'acido bromo-m-difenilcarbonico

$$C_6H_5 . C_6H_3Br . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . C_6H_3Br . COOH$$

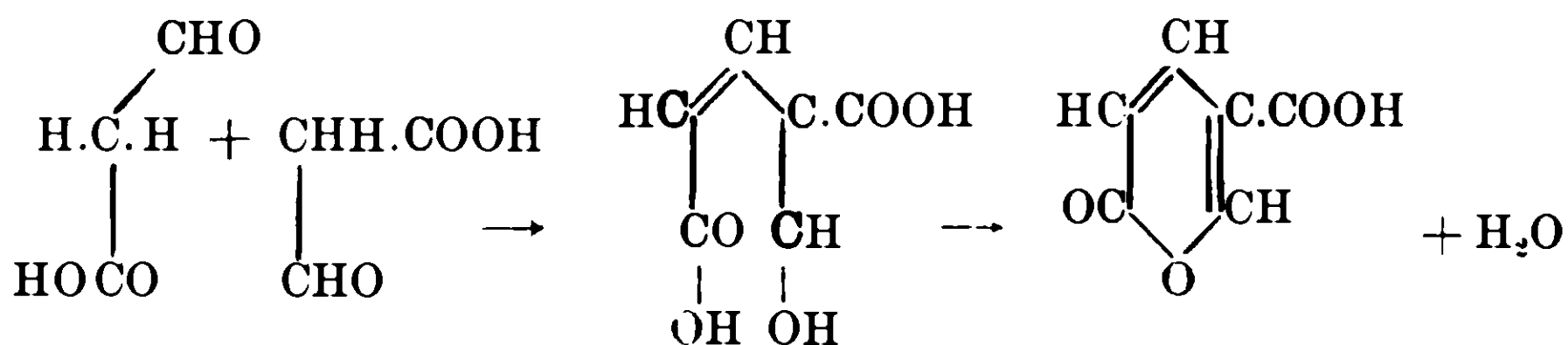
D'altra parte noi abbiamo riconosciuto che per ossidazione del trifenilbenzolo simmetrico col miscuglio ossidante si ottiene esclusivamente acido benzoico ed anidride carbonica:

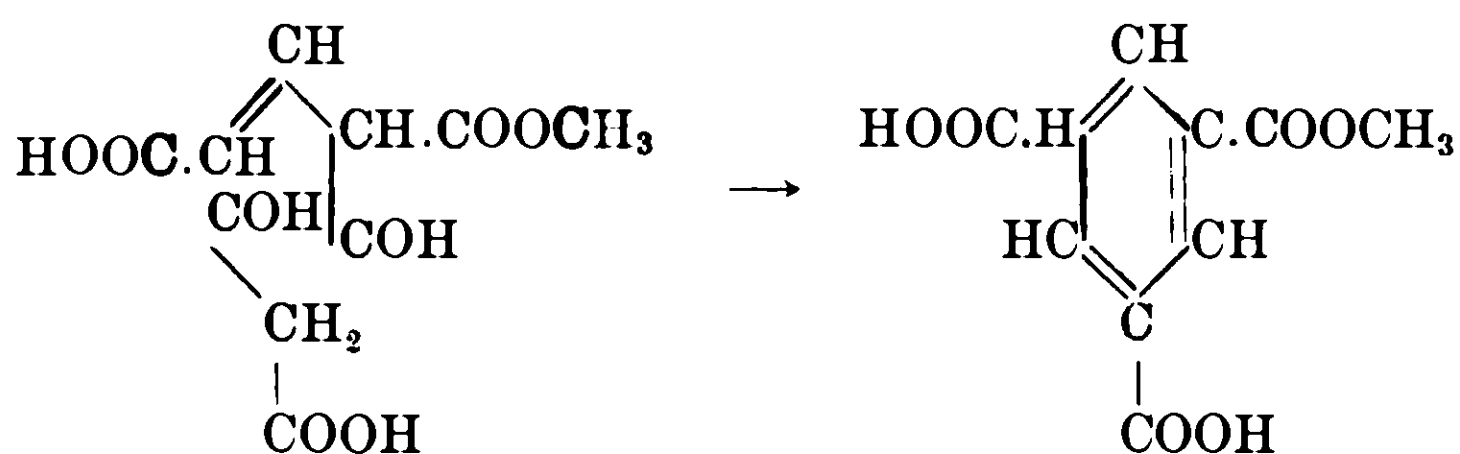
C_6H_5C, CH, $C . C_6H_5$, HC, CH, C, C_6H_5 $\longrightarrow$ $C_6H_5 COOH + CO_2$

quindi se non si vuole ammettere che nell'acido difenilbenzolcarbonico la presenza del carbossile renda più stabile la molecola e permetta che l'ossidazione si porti esclusivamente sui gruppi fenilici: esso, per azione degli ossidanti, dovrebbe scindersi secondo lo schema:

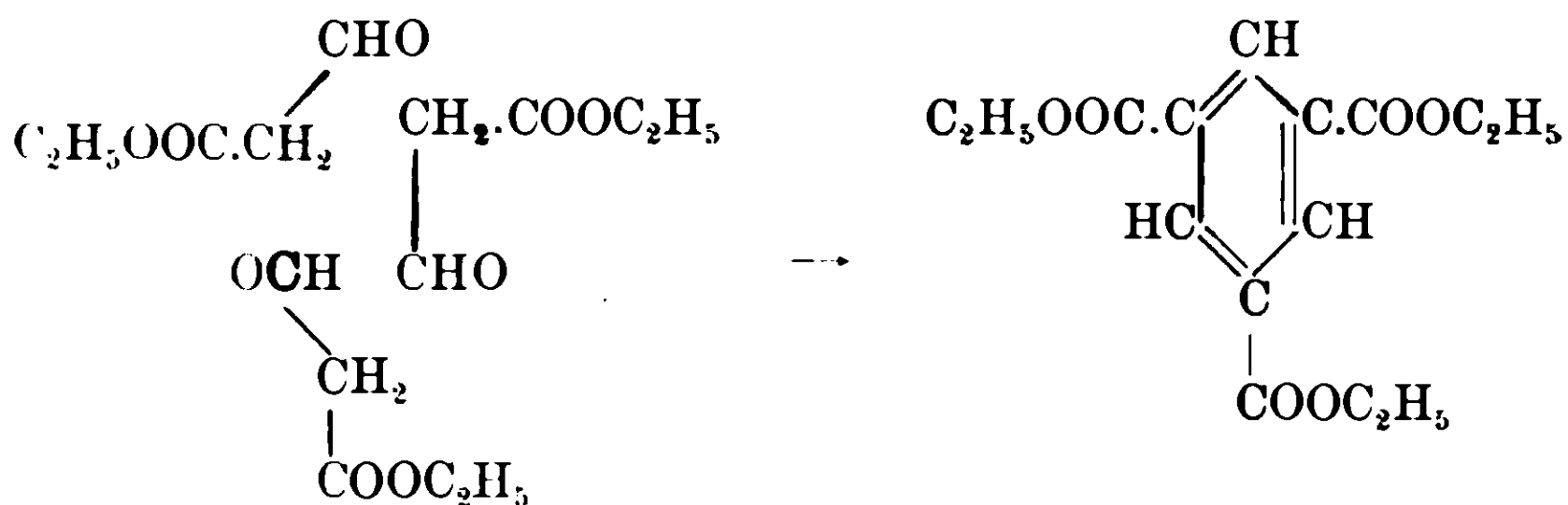
C_6H_5C, CH, $C\ COOH$, HC, CH, C, C_6H_5 $\longrightarrow$ $C_6H_5 COOH + CO_2$

Quindi nel nostro caso ci pare più logico ammettere che la formazione dell'acido benzoltricarbonico sia dovuta ad un processo sintetico successivo all'ossidazione dell'acido difenilbenzolcarbonico. Infatti Pechmann [2] avendo ottenuto l'acido cumalinico e l'acido benzoltricarbonico per trattamento dell'acido malico con acido solforico concentrato, ammise che l'acido malico perda in un primo tempo (come tutti gli α-ossiacidi per azione dell'acido solforico) una mo-

(1) Berichte *27*, 3385 (1894).
(2) Annalen *264*, 267 (1891).

lecola d'acqua dando l'acido formilacetico CHO-CH_2-COOH (emialdeide dell'acido malonico) e ritenne che l'acido benzoltricarbonico potesse risultare dalla condensazione dell'acido formilacetico in due modi: o per unione di due molecole e formazione intermedia di acido cumalinico

```
  CHO                          CH                 CH
 /                          HC//\C.COOH        HC//\C.COOH
H.C.H  +  CHH.COOH            |   |              |   ||
  |         |         →      CO   CH     →      OC    CH      + H2O
HOCO       CHO                |   |               \  /
                             OH   OH               O
```

il quale per azione degli alcali dà l'estere monometilico dell' acido benzoltricarbonico simmetrico

```
            CH                                  CH
          //  \                               //  \
HOOC.CH        CH.COOCH3      →      HOOC.H        C.COOCH3
    COH        COH                        |        ||
      \                                  HC        CH
       CH2                                  \\   /
       |                                      C
       COOH                                   |
                                             COOH
```

ovvero per l'unione diretta di tre molecole che, come venne osservato anche da Piutti ([3]) e Wislicenus ([4]), danno l'estere trietilico

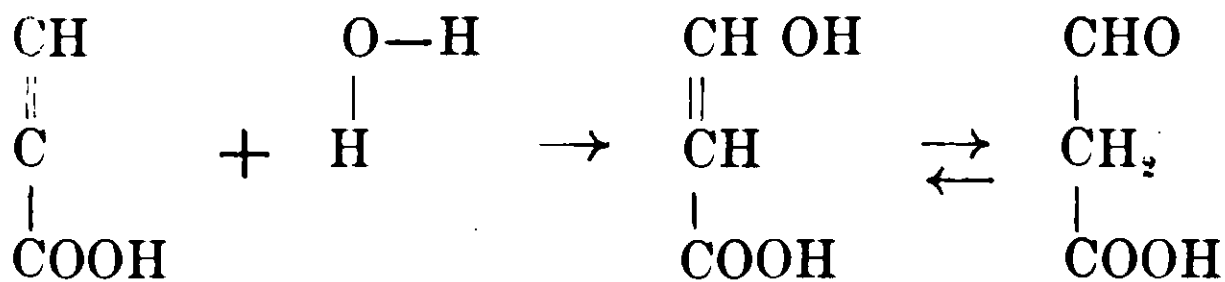
```
             CHO                                      CH
            /                                       //  \
C2H5OOC.CH2     CH2.COOC2H5          C2H5OOC.C           C.COOC2H5
                 |                              |        ||
        OCH     CHO          →                 HC        CH
          \                                       \\   /
           CH2                                      C
           |                                        |
           COOC2H5                                COOC2H5
```

Ora l'acido formilacetico non è altro che il prodotto d'idratazione dell'acido propargilico, il che risulta più evidente quando si

([3]) Berichte *20*, 537 (1887).
([4]) id. *20*, 2930 (1887).

attribuisca a questo acido la formula tautomera

$$\begin{array}{l} CH.OH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

proposta da Claisen (¹)

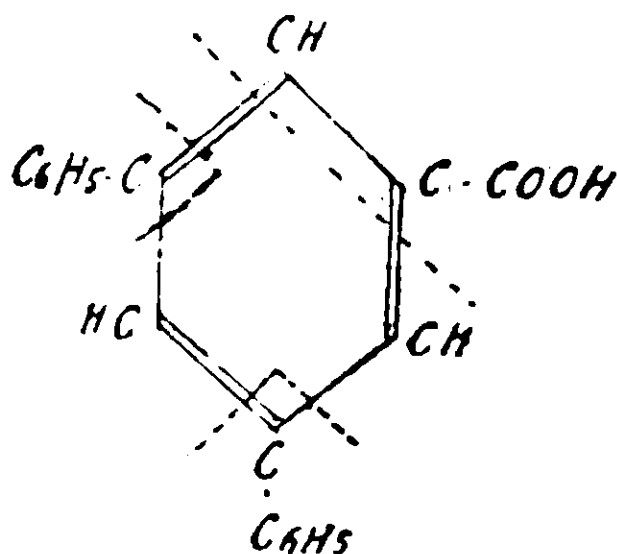
$$\begin{array}{l} CH \\ \vdots \\ C \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} O-H \\ | \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CH\,OH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$$

e siccome è noto che l'acido propargilico condensandosi dà acido benzoltricarbonico (²), così non è inverosimile ritenere che le tre molecole di acido formilacetico si trasformino dapprima, per eliminazione di acqua, in tre molecole di acido propargilico, le quali tosto si riuniscono in acido benzoltricarbonico. Per conseguenza nel nostro caso dell'acido difenilbenzolcarbonico, si potrebbe ammettere, che l'ossidazione portandosi sui punti segnati con lineette punteg-

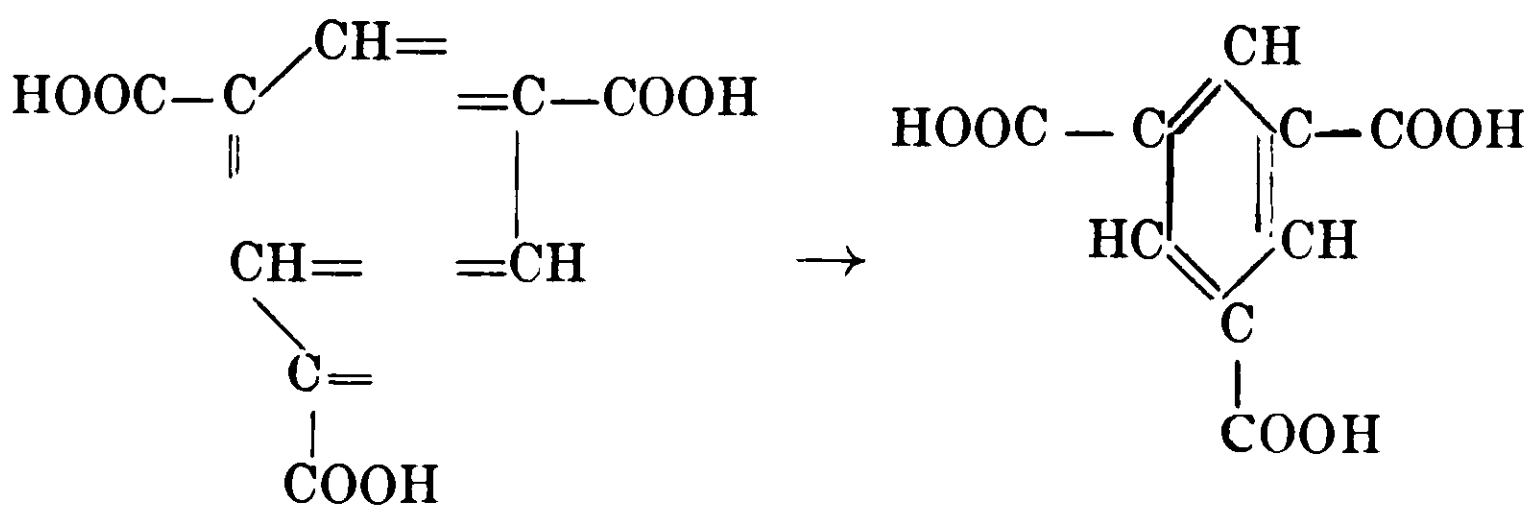
CH

C_6H_5-C   C·COOH

HC   CH

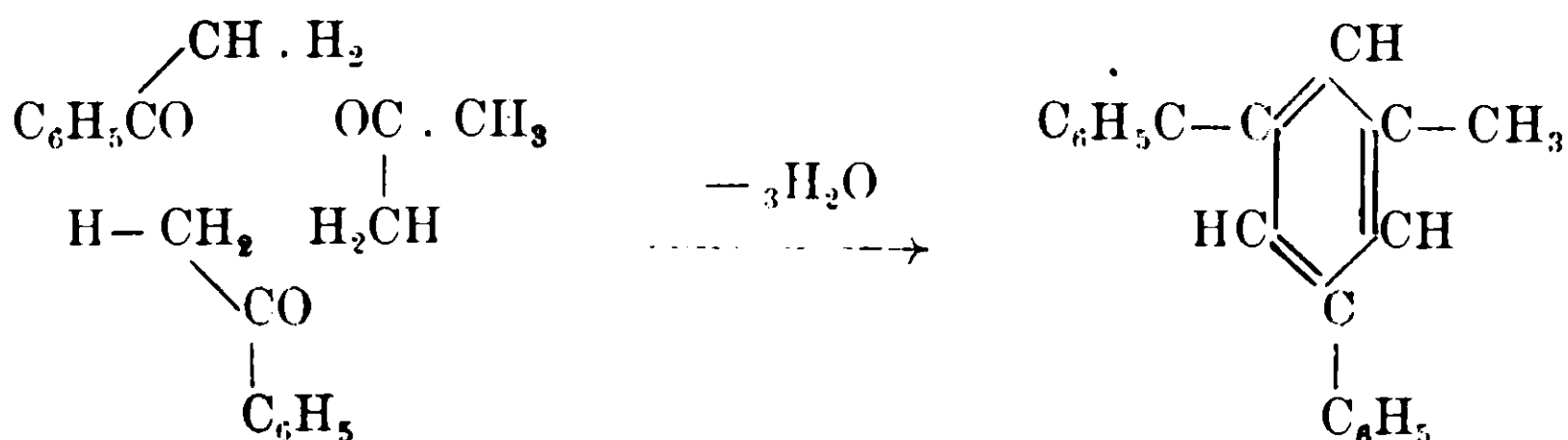
C

C_6H_5

giate possa dare origine all'aggruppamento $\begin{array}{cc} CH- & C-COOH \\ \| & \| \end{array}$ dalla cui condensazione si originerebbe poi l'acido benzoltricarbonico simmetrico

$$\begin{array}{l} HOOC-C\diagup^{CH=} \quad =C-COOH \\ \quad\quad \| \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad CH= \quad\quad =CH \\ \quad\quad\quad \diagdown \\ \quad\quad\quad C= \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad COOH \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH \\ HOOC-C \diagup\!\!\diagup \; \diagdown C-COOH \\ HC \quad\quad CH \\ C \\ | \\ COOH \end{array}$$

(¹) Sitzungsberichte d. K. b. Academie d. Wissensch. *20*, 464.
(²) Adolfo Baeyser Berichte *19*, 2185 (1886).

E così si spicgherebbe anche il fatto che per ossidazione dell'idrocarburo non si ottenga quest'acido tricarbossilico ma acido benzoico ed anidride carbonica.

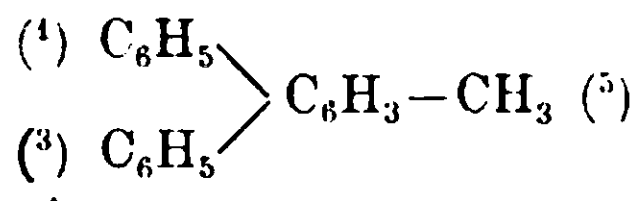
In quanto poi al modo col quale il metildifenilbenzolo simmetrico si forma dall'acetofenone nelle nostre condizioni di esperienza, l'ipotesi più semplice che si possa fare è di ammettere che esso risulti dalla condensazione fra due molecole di acetofenone ed una di acetone:

```
       /CH . H2                                         CH
      /                                                /  \
C6H5CO         OC . CH3                      C6H5C—C//    \\C—CH3
                |            — 3H2O                 |      ||
H—CH2          H2CH       ------------>           HC\\    /CH
    \                                                 \\ /
     \CO                                               C
      |                                                |
      C6H5                                             C6H5
```

ma riteniamo che si tratti di una reazione molto più complessa, È bensì vero che non si può teoricamente escludere la formazione dell'acetone, il quale potrebbe provenire o dall'acetato sodico formatosi per ossidazione dell'alcoolato sodico o dalla scissione del benzoilacetone eventualmente risultante dall'acetofenone ed acetato di etile, ma l'esperienza diretta ci ha dimostrato che la presenza dell'acetone o del benzoilacetone non aumenta affatto il rendimento in metildifenilbenzolo, anzi, in una prima prova fatta condensando l'acetofenone con l'acetone, non ci riuscì possibile di constatare la formazione dell'idrocarburo. Il metildifenilbenzolo simmetrico quindi con molta probabilità non risulta, come noi prima avevamo supposto, direttamente dall'acetofenone, bensì deve essere il prodotto della scissione di una molecola molto più complessa.

Lo studio di Delacre sulla condensazione dell' acetofenone e la dimostrazione della formazione indiretta degli idrocarburi $C_{25}H_{22}C_{25}H_{24}$ e del trinilbenzolo $C_{24}H_{18}$ è per conseguenza di una grande importanza per le nostre ricerche, perchè dà valore alla opinione che abbiamo ora enunciata e che speriamo di provare sperimentalmente fra non molto. Il meccanismo della condensazione dell'acetofenone è dunque molto complesso ed a parer nostro lo studio di questo argomento è ancora troppo poco approfondito per poterlo esattamente interpretare. Ci sembra inoltre probabile che fra il comportamento dell'acetone e dell'acetofenone esista un certo parallelismo; tuttavia

quest'ultimo si presta meglio alla ricerca sperimentale perchè dà origine a sostanze più facilmente purificabili ed è appunto per tale ragione che noi ci riserviamo di proseguire coll'acetofenone le ricerche iniziate col presente lavoro.

Metildifenilbenzolo simmetrico.

$$\left.\begin{matrix}(1)\ C_6H_5 \\ (3)\ C_6H_5\end{matrix}\right> C_6H_3-CH_3\ (5)$$

Riscaldando per 7 ore in autoclave, alla temperatura di 130°-140°, 100 gr. di acetofenone con etilato sodico (12 gr. di sodio sciolti in 160 c. c. di alcool assoluto) si ottiene, dopo raffreddamento, una massa solida colorata leggermente in giallo ed in parte cristallizzata. Trattandola con poca acqua ed estraendo con etere si ha una soluzione acquosa che acidificata, fornisce notevoli quantità di acido benzoico, ed una soluzione eterea, dalla quale, per eliminazione completa del solvente, si ottiene un olio denso giallognolo in cui è contenuto il metildifenilbenzolo (gr. 7). Questo (che si separa già in parte cristallizzato concentrando la soluzione eterea) si ottiene nel miglior modo assoggettando l'olio alla distillazione nel vuoto raccogliendo la porzione che bolle a 185°-310° ($H_0 = 70^{mm}$) e scaldandola a 30°-40° con alcool, ove l'idrocarburo è pochissimo solubile.

Il metildifenilbenzolo simmetrico $CH_3 . C_6H_3(C_6H_5)_2$, cristallizzato dall'alcool, si presenta in bellissime laminette prismatiche che si fondono a 130°. È notevolmente solubile a caldo e pochissimo a freddo nell'alcool, nella ligroina e nell'acido acetico glaciale; discretamente sol bile a freddo in etere, benzolo, acetone, cloroformio e tetracloruro di carbonio.

Le combustioni del prodotto ottenuto da diverse preparazioni, purificato sia per cristallizzazione dall'alcool, che dall' acido acetico glaciale. che dalla ligroina, ci diedero i seguenti risultati:

I) Gr. 0,2294 di sostanza fornirono gr. 0, 7842 di anidride carbonica e gr. 0,1308 di acqua.

II) gr. 0,2303 di sostanza fornirono gr. 0,7938 di anidride carbonica e gr. 0,1437 di acqua.

III) gr. 0,2123 di sostanza fornirono gr. 0,7265 di anidride carbonica e gr. 0,1296 di acqua.

IV) gr. 0.1754 di sostanza fornirono gr. 0,6015 di anidride carbonica e gr. 0,1063 di acqua.

V) gr. 0,1797 di sostanza fornirono gr. 0,6160 di anidride carbonica e gr. 0,1094 di acqua.

Cioè su 100 parti:

	Trovato					Calcolato per $C_{19}H_{16}$
	I	II	III	IV	V	
Carbonio	93.26	94.00	93.32	93.52	93.48	93.44
Idrogeno	6.34	6.93	6.78	6.73	6.76	6.56

La determinazione della grandezza molecolare col metodo crioscopico ed usando come solvente il benzolo (K = 51 secondo Küster) diede i seguenti risultati:

Sostanza	Concentrazione	Abbassamento	Peso molecolare Trovato	Peso molecolare Calc. per $C_{19}H_{16}$
Gr. 0.3929	1.874	0°.413	233	244
» 0.6274	3.164	0°.748	216	

A questo idrocarburo avevamo dapprima (loc. cit.) attribuito la formula $C_{16}H_{12}$ (C % = 94,10, H % = 5,70, p m = 204) di un difenilciclobutandiene, la quale si accordava non solo coi risultati delle combustioni e colle determinazioni di peso molecolare, ma anche col comportamento del composto verso l'acido nitrico d = 1,31.

La nuova formula $C_{19}H_{16}$ potemmo soltanto accertarla indirettamente con lo studio dei composti che risultano per ossidazione in diverse condizioni.

Come abbiamo già detto nella nota preliminare (loc. cit.) dall'olio ottenuto mediante estrazione con etere del prodotto della condensazione dell'acetofenone con etilato sodico si isola anche il metilfenilcarbinolo $C_6H_5-CHOH-CH_3$ il quale passa al disotto di 185° (H_0 = 70 mm). Dalla porzione che distilla oltre i 310° abbiamo poi isolato una sostanza fusibile a 182°, un'altra fusibile a 145° e trifenilbenzolo simmetrico $(C_6H_5)_3C_6H_3$. Quest'ultimo, cristallizzato dalla ligroina, si presenta in aghi bianchi fusibili a 170° conforme ai dati di Engler e Berthold [1].

Gr. 0,2267 di sostanza fornirono gr. 0,7829 di anidride carbonica e gr. 0,1282 di acqua.

[1] Berichte, 7. 1122 (1874).

Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{24}H_{18}$: Carbonio 94,18. Idrogeno 6,28.

Trovato: » 94.11 » 5.89.

Ossidazione del metildifenilbenzolo simmetrico

1) *Con anidride cromica.* — Gr. 2 di sostanza sciolti in 30 cc. di acido acetico glaciale vennero trattati con gr. 8 di anidride cromica alla temperatura di ebullizione dell'acido acetico, operando coll'apparecchio consigliato da Gräbe ([1]), che consiste in un palloncino della capacità di 150 cc. il quale porta un imbuto cilindrico, la cui estremità affilata finisce a becco di flauto, ed è a sua volta unito con un tubo di vetro della lunghezza di un metro, che serve da refrigerante. Nell'imbuto cilindrico si pone un piccolo cono di platino e su questo l'anidride cromica; portando all'ebullizione la soluzione dell'idrocarburo, l'anidride cromica viene a poco a poco sciolta dai vapori dell'acido acetico e per la parte affilata dell'imbuto scende nel palloncino. Si inizia cosi subito un abbondante sviluppo di anidride carbonica, che si fissa con idrato di bario, e, completata l'ossidazione della sostanza, il liquido viene versato in acqua ghiacciata ed estratto più volte con etere. Si ottengono cosi gr. 1,2 di acido benzoico fondente dopo cristallizzazione dall'acqua a 121°.

2) *Col miscuglio ossidante.* — Gr. 2 di sostanza finemente polverizzati vennero trattati con gr. 18 di bicromato di potassio, gr. 24 di acido solforico (d = 1,84) ed 81 gr. di acqua e riscaldati a bagno maria in una capsula di porcellana. La reazione si inizia subito e procede rapidissima. Dal miscuglio, diluito ed estratto con etere, si ottennero gr. 1,3 di acido benzoico puro.

L'operazione venne ripetuta con eguali quantità di prodotto, operando in un palloncino munito di refrigerante discendente e riscaldando a fuoco diretto. Quando l'ossidazione è diventata vivissima, si interrompe il riscaldamento che poi si riprende quando la reazione è quasi ultimata. Nel distillato non si potè constatare la presenza di composti diversi dall'acido benzoico, il quale in parte si ferma anche nel refrigerante.

([1]) Annalen. *201*, 356 (1880).

Nell'ossidazione del metildifenilbenzolo simmetrico nei modi ora indicati si forma dunque soltanto acido benzoico ed anidride carbonica.

3) *Con acido nitrico d = 1,075.* — Gr. 4 di sostanza finemente polverizzati si riscaldano per 8 ore a 140°-150° in tubo chiuso con 100 cc. di acido nitrico (d = 1,075). All'apertura del tubo si osserva poca pressione e si svolge anidride carbonica (riconosciuta coll'idrato di bario). Il prodotto della reazione, che è solido, colorato in giallo, e le acque nitriche, leggermente giallognole, si versano in acqua. La sostanza insolubile si lava bene e quindi si pesta entro un mortaio con un eccesso di idrato potassico al 20 %. Dopo circa un'ora si aggiunge un litro di acqua e si filtra. Il filtrato acidificato con acido cloridrico diluito dà un abbondante precipitato fioccoso che raccolto, lavato e seccato, si cristallizza prima dal benzolo poi dall'alcool. Da gr. 4 di metildifenilbenzolo si ottengono così gr. 3 di *acido difenilbenzolcarbonico simmetrico* $\begin{matrix}(1)\ C_6H_5 \\ (3)\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\overset{(5)}{C_6H_3}COOH$ puro, in aghetti prismatici incolori fusibili a 260° senza decomposizione.

I) Gr. 0,2485 di sostanza dettero gr. 0,7572 di anidride carbonica e gr. 0,1114 di acqua.

II) Gr. 0,2103 di sostanza dettero gr. 0,6403 di anidride carbonica e gr. 0,1013 di acqua.

Cioè su 100 parti:

	Trovato		Calcolato per $C_{19}H_{14}O_2$
	I.	II.	
Carbonio	83,10	83,03	83,21
Idrogeno	4 98	5,35	5,11

Gr. 0,2635 di sostanza sciolti in 25 cc. di alcool richiesero per la neutralizzazione cc. 9,69 di NaOH $\frac{N}{1}$ ossia gr. 0,0387695 di idrato sodico usando come indicatore la fenolftaleina:

Peso molecolare calcolato per $C_{19}H_{14}O_2$: 274; trovato: 271.

È solubile a caldo in alcool, acido acetico glaciale, benzolo; meno solubile in eteri di petrolio, ligroina, etere; quasi insolubile a freddo in detti solventi.

Sale sodico dell'ac. difenilbenzolcarbonico $(C_6H_5)_2C_6H_3COONa.4H_2O$. — Si forma riscaldando l'acido difenilbenzolcarbonico con idrato sodico al 20 %, per raffreddamento si separa in bellissimi aghi incolori.

I) Gr. 0,6133 di sostanza secca all'aria perdettero a 180° gr. 0,1155 di acqua.

II) Gr. 0,4398 di sostanza secca all'aria perdettero a 180° gr. 0,0842 di acqua.

III) gr. 0,4670 di sostanza anidra fornirono gr. 0,1136 di solfato sodico

IV) gr. 0,4949 di sostanza anidra fornirono gr. 0,1279 di solfato sodico.

Per 100 parti:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	$C_{19}H_{13}O_2Na.4H_2O$	$C_{19}H_{13}O_2Na$
Sodio	—	—	7,87	8,36	—	7,77
Acqua	18,83	19,14	—	—	19,56	—

È solubile in acqua fredda, quasi insolubile in una soluzione di idrato sodico al 20 %. E' solubile a caldo in alcool.

Sale potassico dell'acido difenilbenzolcarbonico

$2(C_6H_5)_2C_6H_3COOK \cdot 7H_2O$

Si ottiene come il sale sodico, cristallizzandolo da una soluzione al 20 % di idrato potassico e si presenta in pagliette od in aghi incolori lucenti.

I) gr. 0,3514 di sostanza disseccata all'aria perdettero gr. 0,0603 di acqua alla temperatura di 180°

II) gr. 0,5352 di sostanza anidra fornirono gr. 0,1434 di solfato di potassio

III) gr. 0,3113 di sale anidro dettero gr. 0,0885 di solfato di potassio.

Cioè su 100 parti:

	Trovato			Calcolato per	
	I	II	III	$2C_{19}H_{13}O_2K.7H_2O$	$C_{19}H_{13}O_2K$
Acqua	17,1	—	—	16,80	—
Potassio	—	12,02	12,74	—	12,50

E' solubile in acqua fredda, quasi insolubile in una soluzione al 20 % di idrato potassico. E' facilmente solubile in alcool.

In soluzione acquosa il sale sodico e il sale potassico dell'acido difenilbenzolcarbonico, subiscono una leggera idrolisi, infatti le soluzioni sono un po' opalescenti ed hanno reazione leggermente alca-

lina al tornasole (non alla fenolftaleina). Trattando le loro soluzioni acquose con acetato di bario, di mercurio, di piombo, di cadmio, di rame si hanno precipitati voluminosi, insolubili anche a caldo.

Distillazione del sale sodico dell'acido difenilbenzolcarbonico. — Gr. 3 di sostanza seccata a 180°, si mescolano intimamente con l'egual peso di ossido di calcio e si riscaldano con un bagno di lega entro un palloncino di Anschütz collegato ad un apparecchio di Hüble nel quale si fa il vuoto. Alla temperatura di circa 400° (del bagno) distilla il m-difenilbenzolo $\begin{matrix}(1)\ C_6H_5 \\ (3)\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C_6H_4$ come un olio leggermente colorato in giallo che solidifica immediatamente (rendimento gr. 1,5). Cristallizzato dall'alcool, nel quale è poco solubile a freddo e solubilissimo a caldo, si presenta in bellissimi aghi leggermente paglierini fusibili a 87°.

Gr. 0,2028 di sostanza fornirono gr. 0,6967 di anidride carbonica e gr. 0.1126 di acqua.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{14}$: Carbonio 93,92; Idrogeno 6,08.

Trovato: Carbonio 93,60; Idrogeno 6,17.

La determinazione della sua grandezza molecolare col metodo crioscopico usando come solvente il benzolo (K = 51,00) diede i seguenti risultati:

Sostanza	Conc.	Abbass.	Peso molecolare	
			Trov.	Calc. per $C_{18}H_{14}$
gr. 0,3530	1,828	0°,445	209	230
gr. 0,6238	3,231	0°,750	220	

Siccome il punto di fusione dato da Olgiati [1] pel m-difenilbenzolo è 84°-85°, cioè alquanto inferiore a quello da noi trovato, così per eliminare ogni dubbio, abbiamo trasformato il composto nel nel tetrabromoderivato $C_{18}H_{10}Br_4$. Questo cristallizzato dall'acido acetico glaciale si fonde a 181° conforme ai dati di Olgiati (loc. cit.), ma ricristallizzato dalla ligroina si presenta in aghetti incolori che s fondono a 186°.

(1) Berichte, 27, 3386 (1894).

Gr. 0,2854 di sostanza fornirono gr. 0,3904 di bromuro di argento.

Cioè su 200 parti :

Calcolato per $C_{18}H_{10}Br_4$: Bromo 58,58 ; Trovato : Bromo 58,22.

Ossidazione dell'acido difenilbenzolcarbonico.

1) *Con anidride cromica.* — Gr. 2 di sostanza sciolti in 70 cc. di acido acetico glaciale vennero trattati con 14 gr. di anidride cromica nelle stesse condizioni adottate per ii metildifenilbenzolo simmetrico. Anche in questo caso si svolge anidride carbonica. Estraendo il prodotto della reazione con etere si ebbero gr. 1,1 di acido benzoico il quale, crlstallizzato dall'acqua, si diffonde a 121° e trattato prima con pentacloruro di fosforo poi con ammoniaca fornì la benzamide $C_6H_5CONH_2$ fusibile a 128°.

2) *Col miscuglio ossidante.* — Gr. 2 di sostanza vennero riscaldoti a bagno maria con un miscuglio di 12 gr. di bicromato potassico, 16 gr. di acido solforico (d = 1,84) e 54 gr. di acqua. L'ossidazione procede lentissima e per favorirla conviene agitare continuamente il miscuglio. Essa dà origine a tracce di acido benzoico ed essenzialmente ad acido benzoltricarbonico simmetrico $C_6H_3(COOH)_3$, il quale. estratto con etere e cristallizzato dall'acqua, si presenta in aghetti prismatici incolori fusibili verso 360°, che contengono una molecola d'acqua di cristallizzazione.

I) Gr. 0,5362 di sostanza perdettero a 100° gr. 0,0407 di acqua.

II) Gr. 0,5223 di sostanza perdettero a 160° gr. 0,0435 di acqua.

III) Gr. 0,1784 di sostanza fornirono gr. 0,3400 di anidride carbonica e gr. 0,0574 di acqua.

IV) Gr. 0,3024 di sale d'argento dell'acido benzoltricarbonico fornirono gr. 0,1841 di argento.

Cioè su 100 parti :

	Trovato				Calcolato per		
	I	II	III	IV	$C_9H_6O_6$	$C_9H_3O_6Ag_3$	$C_9H_6O_6H_2O$
Anqua	7,59	8,32	—	—	—	—	7,89
Carbonio	—	—	51,97	—	51,43		—
Idrogeno	—	—	3,57	—	2,9	—	—
Argento	—	—	—	60,88	—	61,01	—

Nessuno degli autori (1) che si sono occupati dell'acido benzoltricarbonico simmetrico avendo accennato al fatto che esso cristallizza con una molecola di acqua, abbiamo creduto conveniente di preparare, per confronto, lo stesso acido, ossidando il mesitilene con permanganato di potassio, seguendo le indicazioni di Ullmann e Bex-Uzbachian (loc. cit.) ed abbiamo trovato che, anche ottenuto in questo modo, esso contiene una molecola di acqua di cristallizzazione.

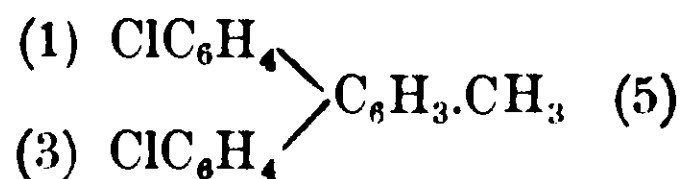
Gr. 0,8177 di sostanza seccata all'aria perdettero a 100° g. 0,0657 di acqua.

Cioè su 100 parti

Calcolato per $C_9H_6O_6.H_2O$; Acqua, 7,89; Trovato: Acqua, 8,04.

3) *con permanganato di potassio* — Gr. 2,2 di sostanza vennero riscaldati a b. m. entro un pallone munito di refrigerante, con 16 gr. di permanganato di potassio sciolti in 200 c.c. di acqua fino a decolorazione, cioè per circa 24 ore. Separato per filtrazione l' idrato di biossido di manganese, le acque furono concentrate a b. m. e quindi acidificate. Si ottenne così un precipitato fioccoso che fu riconosciuto per acido difenilbenzolcarbonico inalterato (gr. 0,6). Dall'acque per estrazione con etere si ottenne un residuo costituito di acido benzoico e tracce di acido benzoltricarbonico simmetrico. Quest'ultimo venne identificato trasformandolo nel caratteristico sale di bario.

Metil-di-p-di-cloro-difenilbenzolo simmetrico.

$$\begin{matrix}(1)\ ClC_6H_4 \\ (3)\ ClC_6H_4\end{matrix}\Big> C_6H_3.CH_3\ \ (5)$$

Per ottenere questo composto si riscalda in autoclave per 7 ore a 130°-140° un miscuglio di 100 gr. di p-cloroacetofenone (2) e etilato sodico (gr. 12 di sodio sciolti in 160 c.c. di alcool assoluto). Il prodotto della reazione fu versato in poca acqua ed estratto con etere.

(1) Friedel e Balsohn, - Bull., *34*, 686 (1880) — Ulmann und J. Bex Urbachian - *Berichte*, *36*, 1799 — Ludwig Wolf - Annalen der Chemie, *305*, 153.

(2) Il p-cloro-acetofenone venne da noi preparato colla sintesi di Friedel e Cratt secondo le indicazioni di A. Collet *(Comptes rendus* 125, 717, (1897) cioè facendo reagire quantità equimolecolari di clorobenzolo e di cloruro di acetile in presenza di cloruro di alluminio. Ogni preparazione fatta con gr. 52 di cloruro di acetile, gr. 72 di clorobenzolo e gr. 60-70 di cloruro di alluminio ci diede gr. 40-50 di p-cloroacetofenone bollente a 232°.

La soluzione acquosa acidificata fornì notevoli quantità di acido p-clorobenzoico che cristallizzato dall'alcool si fonde a 236°. Dalla soluzione eterea, per eliminazione del solvente, si ebbe un olio colorato in giallo che si assoggettò alla distillazione nel vuoto. Dapprima, verso 100°, ha luogo una viva reazione con formazione di acqua, poi distilla un liquido che è costituito in gran parte dal *metil-p-clorofenilcarbinolo*. $Cl.C_6H_4.CH.OH.CH_3$ finora non conosciuto.

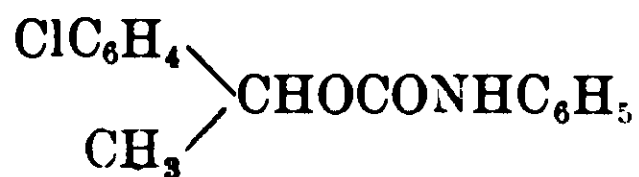
Questo rettificato nel vuoto ($H_0 = 31$ mm.) bolle a 140°-142° e costituisce un liquido mobile incoloro.

Gr. 0,4768 di sostanza fornirono gr. 0,4345 di cloruro d'argento

Cioè su 100 parti:

Calcolato per C_8H_9OCl; cloro 22.69; trovato: cloro 22,54.

Il suo feniluretano si ottiene trattando gr. 3 di metil-p-clorofenilcarbinolo sciolti in 10 c. c. di ligroina, distillata sul sodio, con gr. 2,3 di isocianato di fenile e riscaldando il miscuglio per 4 o 5 ore a 40°-50°. Lasciando poi evaporare la ligroina alla temperatura ordinaria si ottiene il *feniluretano del metil-p-clorofenilcarbinolo*

$$\begin{matrix} ClC_6H_4 \diagdown \\ \quad CHOCONHC_6H_5 \\ CH_3 \diagup \end{matrix}$$

che cristallizzato dalla ligroina si presenta in cubetti incolori fusibili a 93°.

Gr. 0,2516 di sostanza fornirono cc. 11,7 di azoto (H= 744, mm, t = 23°,5) ossia gr. 0,012997 di azoto.

Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{15}H_{14}O_2NCl$, azoto 5,08; Trovato: azoto 5,16.

E' solubile a freddo in etere, benzolo, acetone; molto solubile a caldo e poco a freddo in alcool e ligroina.

Fra 250°-340° ($H_0 = 60$ mm.) passa un olio denso che sciolto a caldo in molto alcool fornisce per raffreddamento gr. 3 di *metil-di-p-di-cloro-difenilbenzolo simmetrico* $(ClC_6H_4)_2\,C_6H_3CH_3$ il quale cristallizzato più volte dall'etere o dalla ligroina, si presenta in aghetti incolori a forma di virgole, fusibili a 175°; molto solubili a caldo e poco a freddo in benzolo e ligroina, poco solubili a caldo in alcool, etere, acetone, acido acetico glaciale.

I) Gr. 0,2227 di sostanza fornirono gr. 0,2053 di cloruro d'argento.

II) gr. 0,2160 di sostanza fornirono gr. 0,5757 di anidride carbonica e gr. 0,0958 di acqua.

III) gr. 0,2415 di sostanza fornirono gr. 0,6449 di anidride carbonica e gr. 0,1027 di acqua.

Cioè su 100 parti :

	Trovato			Calcolato per
	I	II	III	$C_{19}H_{14}Cl_2$
Cloro	22,80	—	—	22,69
Carbonio	—	72,69	72,83	72,84
Idrogeno	—	4,93	4,72	4,47

Fra 340°-360° (Ho = 60 mm.) distilla un olio che tosto solidifica e che cristallizzato dalla ligroina fornisce gr. 4 di *tri-p-tricloro-tri-fenilbenzolo simmetrico* $(ClC_6H_4)_3C_6H_3$ in aghi gialli fusibili a 235°.

I) Gr. 0.1969 di sostanza fornirono gr. 0,2065 di cloruro di argento.

II) gr. 0,1951 di sostanza fornirono gr. 0,5056 di anidride carbonica e gr. 0,0681 di acqua.

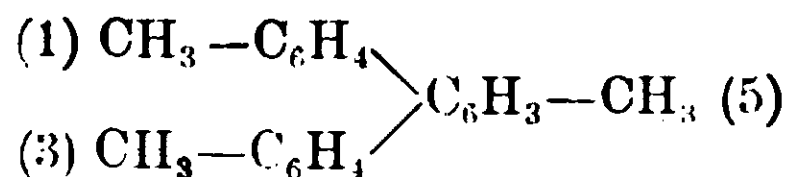
Cioè su 100 parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{24}H_{15}Cl_3$
	I	II	
Cloro	25.95	—	25.92
Carbonio	—	70.67	70.41
Idrogeno	—	3.31	3.66

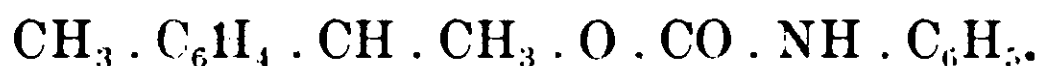
Questo composto, non ancora descritto, è pochissimo solubile a caldo e quasi insolubile a freddo in acetone, alcool. acido acetico glaciale; più solubile in ligroina e benzolo.

Ossidazione del di-p-dicloro-difenilmetilbenzolo simmetrico con anidride cromica. Gr. 1.5 di sostanza si trattano con gr. 14 di anidride cromica sciolta in 30 c.c. di acido acetico glaciale nel solito modo. Si ottiene così anidride carbonica e gr. 0,7 di acido p-clorobenzoico fusibile a 236°.

Metil-di-p-di-metil-difenilbenzolo simmetrico

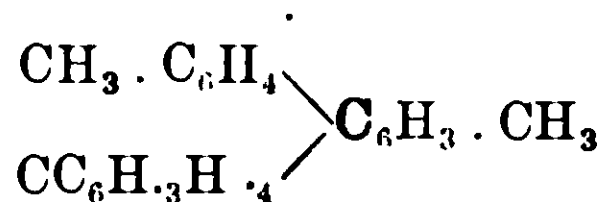
$$\begin{matrix} (1)\ CH_3-C_6H_4 \\ (3)\ CH_3-C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle C_6H_3-CH_3\ (5)$$

Fu ottenuto riscaldando in autoclave per 7 ore alla temperatura di 130°-140° un miscuglio di 115 gr. di p–metilacetonefenone [1] e etilato sodico (gr. 12,5 di sodio sciolti in 160 cc. di alcool assoluto). Il prodotto della reazione che dopo raffreddamento si presenta solido, incoloro, in parte cristallizzato; fu trattato con acqua ed estratto con etere. Per acidificazione dalla soluzione acquosa si ebbero notevoli quatità di acido p-metilbenzoico $CH_3 . C_6H_4 . COOH$ il quale cristallizzato da acqua e alcool si fonde a 175°. Dalla soluzione eterea, per eliminazione del solvente si ebbe un liquido denso leggermente giallognolo il quale fu sottoposto alla distillazione nel vuoto.

La porzione bollente al disotto di 199° (H_0=70 mm) è un liquido mobile incoloro (gr. 24) il quale rettificato alla pressione ordinaria fornì il metil-p-metilfenilcarbinolo $CH_3 . C_6H_4 . CHOH . CH_3$ che bolle a 219° conforme ai dati di Klages [2] e che fu caratterizzato trasformandolo mediante l'isocianato di fènile nel suo feniluretano

$$CH_3 . C_6H_4 . CH . CH_3 . O . CO . NH . C_6H_5.$$

fusibile a 95°-96° conforme ai dati del suddetto autore. Proseguendo la distillazione passa fra 199°-318° un olio denso leggermente colorato in giallo (gr. 32) e fra 318°-340° un olio ancora più diù denso (gr. 27). Dalla porzione 199°-318° per trattamente con aleool alla temperatura di 40°-50° si isolano gr. 7 di metil-di-p-di-metil-difenilbenzolo simmetrico, una piccola quantità del quale si ottiene pure, allo stesso modo, dalla porzione 318°–340°.

[1] Il p-metilacetofenone $CH_3 . C_6H_4 . COCH_3$ fu preparato con la sintesi di Friedel e Craft modificata da Perrier (*Berichte* **33**, **815** (**1900**) secondo le indicazioni di Sorge (*Berichte* 35, **1069** (**1902**) cioé trattando quantità equimolecolare di toluolo e di cloruro di acelile con cloruro di alluminio in presenza di solfuro di carbonio,

Da ogni preparazione di gr. 78,5 di cloruro di acetil, gr. 92 di toluolo gr. 135 di cloruro di alluminio in presenza di 150 c.c. di solfuro di carbonio ottenemmo gr. 95-105 di p-metilacetofenone bollente a 224°.

Il metil-di-p-di-metil-difenilbenzolo simmetrico $\begin{matrix} CH_3 . C_6H_4 \\ CC_6H._3H ._4 \end{matrix} \rangle C_6H_3 . CH_3$

cristallizzato dall'alcool, si presenta in bellissime laminette prismatiche sovrapposte che si uniscono a forma di piuma fusibile a 117°.

Gr. 0,1730 di sostanza fornirono gr. 0,5879 di anidride carbonica e gr. 0,1108 di acqua.

Cioè su 100 parti

Calcolato per $C_{21}H_{20}$: Carbonio 92,64; Idrogeno 7,35.

Trovato: Carbonio 92,67 ; Idrogeno 7,11.

La determinazione della sua grandezza molecolare col metodo crioscopico ed usando come solvente il benzolo (K=51 secondo il Küster) diede i seguenti risultati:

	Sost.	Conc.	Abbas.	Peso Molecolare	
				Trov.	Calc. per $C_{21}H_{20}$
gr.	0,3068	1,756	0°,355	252	272
gr.	0,6097	3.488	0°,700	254	

E' facilmente solubile a caldo e poco a freddo in alcool e acido acetico glaciale; solubile a freddo in benzolo, etere, etere di petrolio, ligronia; acetone, solfuro di carbonio, tetracloruro di carbonio.

Ossidazione del metil-di-p-di-metil-difenilbenzolo simmetrico con anidride cromica. Gr. 1,5 di sostanza sciolti in 30 c.c. di acido acetico glaciale furono ossidati con gr. 10 di anidride cromica nel modo già esposto. Sottoponendo la soluzione acquosa del prodotto della reazione alla distillazione in corrente di vapore si ebbe acido p. toluico $CH_3C_6H_4$.COOH, il quale, cristallizzato da acqua e alcool, si fonde 175° e trattato con pentacloruro di fosforo e ammoniaca fornisce l'amide p-toluica $CH_3 . C_6H_4 . CONH_2$ fusibile a 156°-157°.

Sassari - Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università - Giugno.

Introduzione del gruppo guanidinico nella molecola dei Polipeptidi

del Dott. A. CLEMENTI

Nota II.

Comportamento della Guanidoglicilglicina verso i fermenti digerenti.

Prima di procedere alla sintesi di altri rappresentanti della classe dei Guanidopolipeptidi, di cui il più importante dal punto di vista teorico sarebbe l'arginilarginina, ho ricercato come si comporta verso i fermenti digerenti il più semplice ed il solo guanidopolipeptide finora noto, la guanidoglicilglicina.

Il comportamento della glicilglicina verso i fermenti digerenti è noto grazie alle numerose ricerche di E. Fischer, E. Abderhalden, e loro scolari, [1] non fu invece indagato quale influenza abbiano sul comportamento di essa verso l'erepsina, le modificazioni apportate alla costituzione chimica del gruppo NH_2. La trasformazione della glicilglicina in guanidoglicilglicina da me ottenuta nel laboratorio di fisiologia diretto dal prof. Kossel sostituendo al gruppo aminico della glicilglicina il gruppo guanidinico, [2] si presta in modo singolare per lo studio sperimentale di questo problema.

La guanidoglicilglicina, preparata secondo il procedimento descritto nella nota precedente, fu sottoposta all'azione della tripsina e della erepsina intestinale. e fu ricercato quindi, se in seguito alla loro azione era avvenuta la scissione idrolitica della guanidogli-

[1] E. Fischer und Bergoli. Spaltung einiger Dipeptide durch Pankreasferment, Berichte der deutschen Chem. Gesell., *37*, 3103, 1904.

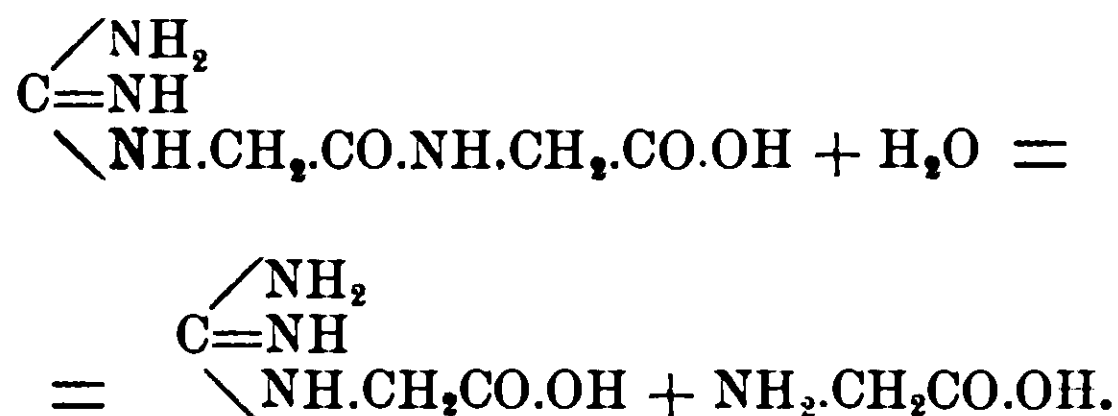
E. Fischer und Abderhalden. Ueber das Verhalten verschiedener Polypeptide gegen Pankreassaft und Magensaft, Zeitschr. f. Physiol. Chemie, *46*, 52, 1905.

E. Abderhalden und Teruuchi. Studien ueber die proteolytische Wirkung der Pressafte einiger tierischer Organe sowic des Darmsaftes, Zeitschr. f. Physiol, Chemie, 49, 1, 1906.

[2] A. Clementi. Introduzione del nucleo Guanidinico nella molecola dei Polipeptidi. Sintesi della Guanidoglicilglicina. Gazzetta Chimica Italiana. Anno XLV, Parte I. Fasc, I. 1914.

cilglicina in guanidoglicocolla e glicocolla. Per riconoscere se tale scissione era avvenuta non ho seguito il procedimento della eterificazione di E. Fischer, ma invece ho adottato il metodo della titolazione alla formaldeide dei gruppi aminici liberi, la cui applicazione nello studio della scissione enzimatica dei polipeptidi come ho dimostrato con precedenti ricerche, è possibile e dà risultati quantitativi. [1] Il principio su cui si basa tale applicazione in questo caso è il seguente: la guanidoglicilglicina non possiede gruppi aminici liberi, e poichè il gruppo guanidinico non reagisce col formolo (come ha dimostrato Sorensen [2] e come io ho potuto confermare ripetutamente) [3] il comportamento di essa nella titolazione al formolo è quello di un corpo neutrale: se la guanidoglicilglicina venisse scissa in glicociamina e glicocolla secondo la seguente equazione:

$$C \begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH.CH_2.CO.NH.CH_2.CO.OH \end{cases} + H_2O =$$

$$= C \begin{cases} NH_2 \\ =NH \\ NH.CH_2CO.OH \end{cases} + NH_2.CH_2CO.OH.$$

tale fatto si potrebbe nettamente riconoscere mediante la titolazione al formolo, poichè, data la rigenerazione del gruppo aminico libero della molecola della glicocolla, essa avrebbe il comportamento di un acido monobasico.

L'azione della tripsina sulla guanidoglicilglicina fu studiata adoperando del succo pancreatico ricavato da un cane portante una fistola pancreatica alla Pawlow e gr. 0,087 di guanidoglicilglicina ; la soluzione di guanidoglicilglicina mescolata al succo pancreatico dopo aggiunta di toluolo fu tenuta in termostato a 37° per 20 giorni.

(1) A. Clementi. Contributo allo studio dell'azione dei fermenti Peptolitici sui Polipeptidi. Rendiconti Accademici dei Lincei. Classe scienze fisiche e naturali. Vol. XXIV, serie 5, 1° sem., 9 fasc. 1915.

(2) Sörensen. Enzimstudien. Biochemische Zeitschrift, Voi. 7, 45. 1908.

(3) A. Clementi. Un nuovo metodo titrimetrico per la ricerca dell'Arginasi, Rend. Accad. Lincei, Voi. XXIII. ser. 5, 2 sem., fasc. 11, 1914.

TAB. I.

20 giorni in termostato 37°		Quantità adoperata di Na OH 1/5 n. in cmc.
Guanidoglicilglicina gr. 0,087 in 20 cmc d'acqua; succo pancreatico 0,5 cmc.		0.30
Acqua cmc. 20; succo pancreatico cmc. 0,5		0,15
Come guanidoglicocolla + glicocolla	calcolato	2,50
	trovato	0,15

Dal risultato di questa esperienza si deduce, che il succo pancreatico non idrolizza la guanidoglicilglicina.

L'azione della crepsina sulla guanidoglicilglicina è stata studiata sottoponendo gr. 0,0435 in una prima esperienza all'azione dell'estratto acquoso di mucosa intestinale di cane, in una seconda all'azione dell'estratto acquoso di mucosa intestinale di vitello: l'estratto acquoso e la soluzione di guanidoglicilglicina, prima neutralizzata esattamente con NaOH, venivano posti in termostato a 37° dopo aggiunta di toluolo. L'estratto acquoso veniva preparato pestando con polvere di quarzo la mucosa intestinale, agitando con acqua contenente in soluzione carbonato di sodio e filtrando su carta da filtro.

TAB. II.

8 giorni in termostato a 37°		Quantità adoperata di Na OH 1/5 n. in cmc.
Guanidoglicilglicina gr. 0,0435 in 20 cmc. di acqua; estratto acquoso di mucosa instinale cmc. 3.		0,25
Acqua cmc. 20 estratto acquoso di mucosa intestinale cmc. 3.		0,25
Come guanidoglicocolla + glicocolla	calcolato	1.25
	trovato	0,00

In questa esperienza il comportamento alla titolazione al formolo di corpo neutrale della guanidoglicilglicina restò invariato an-

che dopo l'azione della erepsina intestinale, dal che si deduce che la guanidoglicilglicina non fu scissa per azione dell' erepsina nei suoi componenti glicociamina e glicocolla, neanche in minima parte.

TAB. III.

4 giorni in termostato a 37°		Quantità adoperata di Na OH 1/5 in cmc.
—		—
Guanidoglicilglicina gr. 0,043 in 20 cmc. estratto acquoso di mucosa intestinale di vitello cmc. 4		0,95
Acqua cmc. 20 estratto acquoso di mucosa intestinale cmc. 4		0,90
Come guanidoglicocolla + glicocolla	calcolato	1,25
	trovato	0,05

In questa esperienza il comportamento alla titolazione al formolo di corpo neutrale della guanidoglicilglicina restò invariato anche dopo l'azione dell'estratto della mucosa intestinale di vitello, il che dimostra che non avvenne neanche in piccola misura una scissione della guanidoglicilglicina nei snoi componenti glicociamina e glicocolla.

La conclusione a cui portano i risultati surriferiti che la tripsina pancreatica e l'*erepsina intestinale* sono incapaci *di scindere la guanidoglicilglicina in guanidoglicocolla e glicocolla.*

Viene in questo modo dimostrato, che se nella molecola della glicilglicina, la quale viene idrolizzata dall'erepsina intestinale, una molecola di glicocolla (aminoacido che si riscontra tra le pietre strutturali della molecola proteica) si sostituisce colla guanidoglicocolla (la quale non è stata finora riscontrata fra le pietre struttuali delle proteine) l'erepsina non è più in grado di staccare il gruppo CO dal gruppo NH e di idrolizzare la molecola del dipeptide.

Questo è il *primo caso* finora noto per quanto io mi sappia, da cui risulta, che una *modificazione introdotta artificialmente nella costituzione chimica della molecola di un polipeptite,* può togliere alla *erepsina intestinale la capacità di agire su di esso.*

L'incapacità della erepsina intestinale a idrolizzare la guanidoglicilglicina mi sembra un fatto degno della massima attenziane; esso

è forse in rapporto coll'adattamento del fermento alla costituzione chimica del substrato, ma ci pone innanzi la soluzione di un problema nuovo, se cioè l'erepsina è capace di aggredire il legame CO-NH, quando la molecola, in cui questo si trova, è costituita da amino-acidi uniti in catena a mo' di ammidi, ma solo nel caso in cui, il gruppo NH_2 libero della molecola sia integro.

Roma — Istituto di Chimica Fisiologica della R. Università.

Acidi arsenicali derivati dal tiofene

Nota I di CESARE FINZI.

(Giunta il 15 Luglio 1915).

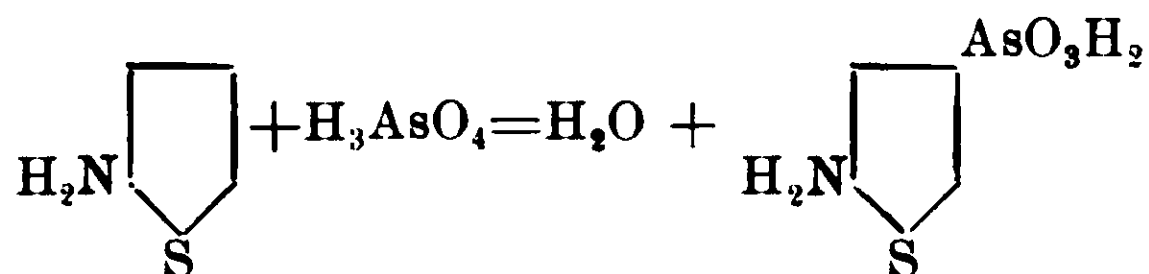
La grande importanza che ha assunto specialmente in questi ultimi anni la chimica dei composti arsenicali organici, ha fatto sorgere in questo campo di studio un buon numero di lavori, i quali hanno lo scopo principale di ottenere nuovi composti arsenicali che possono trovare utili applicazioni in terapia e di illustrarne il comportamento chimico. E' per questo che il maggior sviluppo nello studio dei composti arsenicali organici si è specialmente svolto sugli acidi organo-arsenicali in quanto i sali di questi composti ebbero dirette applicazioni terapeutiche (arrenalati, cacodilati, atoxyl, arsacetina ecc.) o perchè da essi vennero ottenute per riduzione quelle nuove sostanze, gli arsoderivati (arsofenilglicina, salvarsan, neosalvarsan) che aprirono un nuovo campo alla chemoterapia.

Osservando però i composti arsenicali della serie aromatica, ora tanto numerosi, si nota che tutti appartengono alla serie del benzolo e che rarissimi sono gli esempi di altri nuclei che sono stati arseniati. E' per questo che ho creduto utile dal punto di vista pratico, e possibile anche per l'analogia di comportamento chimico che si ritrova tra il nucleo tiofenico e quello benzolico, di tentare la preparazione di composti arsenicali derivati dal tiofene applicando i nuovi metodi di sintesi mediante i quali è possibile legare all'arsenico radicali aromatici.

Per riuscire a questo scopo ho sperimentato diverse vie e cioè:

Il metodo di Béchamp - Ehrlich ([1]) che consiste nell'azione dell'acido arsenico sulle arilammine primarie; il gruppo arsenilico entra in nucleo sostituendo l'atomo di idrogeno che si trova nella posizione para rispetto all'ammino-groppo. Con questa reazione si ottengono dunque acidi p–amminoarilarsenici: con essa, che venne largamente applicata per gli omologhi dell'anilina, si riuscì anche ad arseniare alcuni indoli ([2]).

Per la facile applicazione di questa reazione, e dato anche la maggiore motilità che possiedono gli atomi d'idrogeno del nucleo tiofenico in confronto con quelli del nucleo benzolico, ritenevo che detta reazione potesse ugualmente compiersi con l'amminoderivato del tiofene: la tiofenina avrebbe dunque dovuto reagire secondo il seguente schema:

$$H_2N\text{-}C_4H_3S + H_3AsO_4 = H_2O + H_2N\text{-}C_4H_2S\text{-}AsO_3H_2$$

formando l'acido α-ammino — β-tiofenarsenico.

Ma nelle diverse prove da me eseguite ebbi sempre risultato negativo, perchè dalla massa che ha reagito non mi riuscì mai di ottenere alcun prodotto di arseniazione del tiofene. Ciò dipende principalmente dalle ditficoltà che si incontrano nell'uso della tiofenina la quale, come è noto, è un prodotto alterabilissimo all'aria e soltanto allo stato di sale doppio ($C_4H_3S.NH_2.HCl + SnCl_4$) può venir impiegata senza che subisca alterazione: ora la presenza di HCl può probabilmente essere un impedimento alla reazione tra la tiofenina e l'acido arsenico.

Anche il metodo di Bart che mi provai d'applicare non mi portò a migliori risultati: come è noto Bart ([3]) trovò che facendo agire gli arseniti alcalini sulle diazosoluzioni, si ha un vivo svolgimento di azoto e il diazogruppo viene sostituito dal radicale arsenilico. Ma nella diazotazione della tiofenina si formano rilevanti quantità di

([1]) Béchamp — Compt. Rend. *56*, 1, 1172 e Erhlich e Bertheim, Ber. 40, pag. 3292.

([2]) Centrallblatt 1912, I, *60*, D. R. P. 204. 793.

([3]) Bart Centralblatt 1912, II, 882.

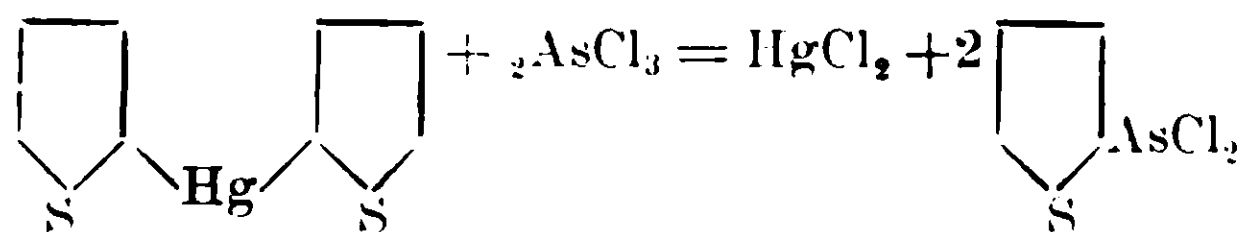
prodotti resinosi e si incontrano difficoltà pratiche dovute alla grande alterabilità di questo amminoderivato di fronte all'ossigeno: questo metodo quindi mentre riesce di assai facile applicazione per gli amminoderivati della serie benzolica, non si presta invece, almeno nelle condizioni da me sperimentate, per la arseniazione della tiofenina.

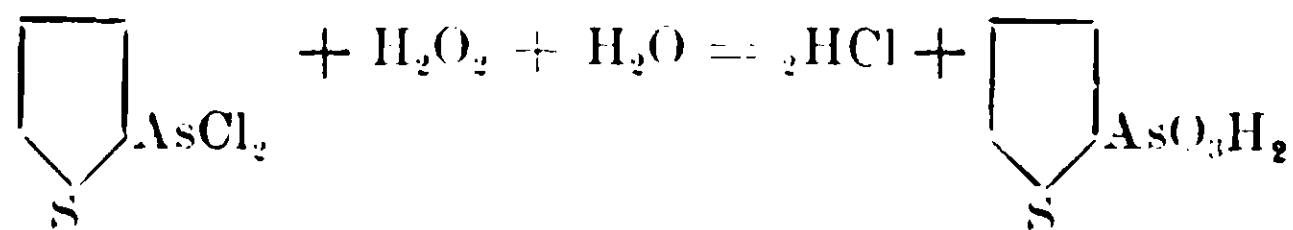
Durante queste mie ricerche usciva un lavoro di Steinkopf e Bauermeister (1) nel quale veniva descritto la preparazione del mercurioditienile $C_4H_3SHgC_4H_3S$, composto fino allora non ottenuto da altri.

Ho subito pensato che questo composto poteva servirmi alla preparazione di derivati tiofenarsenici in quanto che Michaelis (2) aveva già stabilito un metodo generale di preparazione di composti arilarsenici nell'azione del cloruro arsenioso sui mercurioarili: applicando questa reazione al mercurioditienile, avrei dovuto ottenere il cloruro tiofenarsenioso e da questo per ossidazione con cloro o con acqua ossigenata l'acido corrispondente.

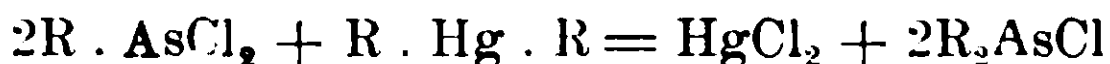
Ho infatti constatato che il mercurioditienile comportandosi analogamente agli altri mercurioarili reagisce prontamente e con spontaneo innalzamento di temperatura con il cloruro arsenioso, ed ossidando il prodotto di reazione con acqua ossigenata in soluzione alcalina potei ottenere un composto che all'analisi risponde alle percentuali calcolate per l'acido tiofenarsenico e che possiede tutte le proprietà che Michaelis dimostrò proprie degli acidi arilarsenici primari.

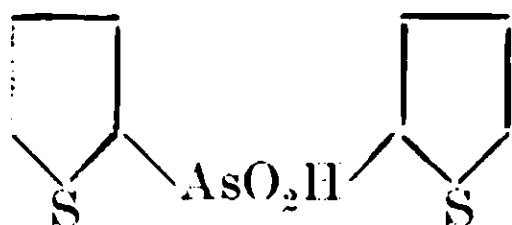
Siccome il mercurio ditienile è, come è stato dimostrato (3), un α-derivato, così lo schema della reazione deve essere il seguente:

$$(C_4H_3S)_2Hg + 2AsCl_3 = HgCl_2 + 2\,C_4H_3S{-}AsCl_2$$

e per successiva ossidazione

$$C_4H_3S{-}AsCl_2 + H_2O_2 + H_2O = 2HCl + C_4H_3S{-}AsO_3H_2$$

(1) Ann. d. Chem. *403*, pag. 61.
(2) Ann. d. Chem. *201*, pag. 196 e Ann. d. Chem. *320*, pag. 272.
(3) Volhard Ann. d. Chem. *267*, pag. 174.

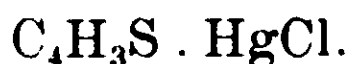
In questa reazione potei separare, sempre in piccola quantità e quindi come prodotto secondario della reazione, anche un altro composto che all'analisi e al comportamento chimico ho riconosciuto essere un acido secondario, e cioè l'acido αα'-ditiofenarsenico. Questo non deve fare meraviglia perchè risulta dalle ricerche di Michaelis [1] che nella reazione tra $AsCl_3$ e mercurioarili si formano anche piccole quantità di cloruri arseniosi secondarii:

$$2R \cdot AsCl_2 + R \cdot Hg \cdot R = HgCl_2 + 2R_2AsCl$$

L'acido αα'ditiofenarsenico risponde quindi alla formula:

$$(C_4H_3S)_2AsO_2H$$

Devo far notare ora che essendo comparso dopo queste mie ricerche un lavoro di Roeder e Blasi [2] in cui viene trattato di un nuovo metodo di arseniazione dei composti aromatici per trattamento dei derivati contenenti l'aggruppamento -HgCl con tricloruro d'arsenico, ho voluto provare se anche nel mio caso la reazione proposta dava buon risultato: ho constatato infatti che anche il cloruro di mercurio tienile $C_4H_3S \cdot HgCl$ reagisce facilmente con l'$AsCl_3$ dando gli stessi prodotti di reazione che adoperando il mercurioditienile, confermando cosi la reazione proposta dagli Autori.

Siccome il mercurio ditienile si ottiene per riduzione del cloruro corrispondente, così è logico che riesce assai più comodo impiegare direttamente nella reazione con il tricloruro d'arsenico il cloruro di mercuriotienile che non l'altro composto: è così che mentre nelle prime prove [3] per preparare l'acido tiofenarsenico impiegavo il mercurio ditienile, ho meglio usato dopo d'allora il cloruro di mercuriotienile.

Preparazione del cloruro di mercuriotienile [4].

$C_4H_3S \cdot HgCl$.

In una grande bottiglia si mettono a reagire 10 p. di tiofene sciolti in 100 p. di alcool con 1000 p. di una soluzione satura a

(1) Michaelis l. c.
(2) Roeder e Biasi, Berl. Ber. *47*, pag. 2748.
(3) C. Finzi Soc. Chim. It. 1915, fascicolo II.
(4) Vohlard. Ann. d. Chem. 267 pag. 176 e Steinkopf e Bauermeister Ann. d. Chem. 403-59.

freddo di $HgCl_2$ addizionata di 200 p. di una soluzione di acetato sodico contenente circa il suo terzo in peso di sale cristallizzato. Si agita da principio vivamente per rompere i grumi che si formano, poi si lascia la massa a sè per 5 o 6 giorni: durante questo periodo è assai conveniente di agitare di frequente il recipiente o meglio, come io operavo, di sbatterlo giornalmente per parecchie ore mediante un agitatore. Si separa così un precipitato bianco, cristallino, il quale raccolto e lavato abbondantemente con acqua viene estratto ad esaurimento con alcool bollente: si ottiene così il cloruro di mercuriotienile, cristallizzato in larghe lamine splendenti che fondono a 183°: rendimento gr. 25.

Preparazione degli acidi tiofenarsenici.

Gr. 10 di cloruro di mercuriotienile finemente macinati vengono mescolati con una eguale quantità di tricloruro d'arsenico di fresco distillato: la reazione che si inizia prontamente e con sensibile innalzamento di temperatura, viene completata riscaldando per breve tempo la massa a b. m. Dopo raffreddamento si filtra alla pompa per separare il cloruro mercurico che si è formato nella reazione, e il liquido oleoso bruno che così si separa contiene mescolato all' eccesso di tricloruro d' arsenico il cloruro tiofenarsenioso e piccole quantità di cloruro secondario: questo liquido che ha odore assai irritante produce vescicazioni e causticazioni assai profonde e dolorose; quindi deve essere maneggiato con precauzione. Da questo liquido tentai di eliminare l'eccesso di $AsCl_3$ per distillazione frazionata a pressione ordinaria come anche a pressione ridotta, ma senza giungere a risultati positivi, perchè il liquido distillava senza accennare ad un abbastanza netto differenziamento nel punto di ebollizione.

Perciò è preferibile trattare cautamente tutta la massa ricoperta con poca acqua, con un eccesso di soluzione concentrata di NaOH al 30 °/₀ circa sino a energica reazione alcalina. Agitando accuratamente la maggior parte della sostanza oleosa entra in soluzione: a questa massa torbida e bruna si aggiunge a piccole porzioni una soluzione di acqua ossigenata al 15 °/₀ circa sino a completa ossidazione, ciò che si svela perchè il liquido si fa più limpido, assai

meno colorato e per l'abbondante sviluppo di ossigeno; durante la operazione bisogna aver cura di mantenere il liquido fortemente alcalino.

La soluzione alcalina così ottenuta contiene gli acidi tiofenarsenici mescolati ad abbondante quantità di arseniato di sodio: lasciandola raffreddare, la maggior parte di detto arseniato si separa per cristallizzazione. Si completa la separazione dell'acido arsenico trattando il liquido alcalino filtrato con quanto occorre di soluzione di cloruro di bario: i sali di bario degli acidi arilarsenici essendo invece solubili non precipitano con questo trattamento.

Si filtra alla pompa; nel filtrato si elimina il bario per aggiunta di quanto basta di acido solforico, si filtra di nuovo, e la soluzione si evapora a secchezza sul b. m. rendendo prima nettamente acido il liquido con acido cloridrico. Dalla massa che così si ottiene costituita da abbondanti quantità di sali sodici, si estraggono gli acidi tiofernasenici esaurendo eon alcool assoluto, e dopo aver distillato l'eccesso di alcool, si lascia essiccare la massa su calce viva. Si ottiene così una sostanza cristallina gialla impura, che è costituita dalla miscela dei due acidi tiofenarsenici, nella quale l'acido primario è in grandissima prevalenza; la massa grezza pesa circa gr. 3-3,5.

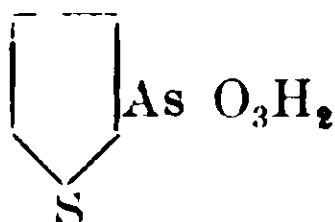
La separazione dell'acido α-tiofenarsenico dall'acido $\alpha\alpha'$-ditiofenarsenico si basa sulla differente solubilità dei rispettivi sali sodici nell'alcool: i sali acidi di sodio dell'acido primario sono insolubili in alcool, quelli dell'acido secondario sono invece solubili. La separazione si compie come segue:

La massa grezza come viene dalla preparazione, bene essiccata si scioglie in alcool assoluto, si decolora con carbone animale e si filtra dopo raffreddamento più rapidamente possibile. Al filtrato si aggiunge agitando energicamente una soluzione concentrata di NaOH pure in alcool assoluto sino a che il liquido abbia una leggera reazione alcalina. Con questo trattamento si separa una sostanza bianca cristallizzata in scaglie perlacee rombiche trasparenti, costituita dal sale monosodico dell'acido α-tiofenarsenico. Questo viene raccolto alla pompa e lavato a diverse riprese con alcool assoluto.

Dalla soluzione alcoolica così filtrata, si distilla completamente l'alcool dopo aver aggiunto piccole quantità di acqua, e da questa soluzione acquosa per trattamento con HCl diluito si ottiene la pre-

cipitazione dell'acido $\alpha\alpha'$—ditiofenarsenico che è quasi insolubile in acqua fredda. Le acque madri che si separano, contengono ancora una piccola quantità di miscela dei due acidi, e per questo che non devono essere rigettate, ma evaporate e il residuo sottoposto con altre preparazioni allo stesso trattamento.

Partendo da 10 gr. di miscela grezza dei due acidi come viene ottenuta dalla preparazione, si ricava circa da 6 a 7 gr. di acido primario, e quasi 1 gr. di acido secondario.

Acido α-tiofenarsenico.

Il sale di sodio dell'acido α—tiofenarsenico come viene ottenuto nella precedente operazione, viene sciolto in acqua, la soluzione se colorata bollita con carbone animale e poi trattata con un lieve eccesso di HCl; l'acido tiofenarsenico che è assai solubile in acqua resta in soluzione, questa si evapora sul b. m. e dopo aver lasciato la massa su calce viva fino a completo essiccamento si estrae ripetutamente con alcool assoluto. Per evaporazione dell'alcool si ottiene l'acido α—tiofenarsenico, il quale si purifica facendolo ricristallizzare dall'acqua: così ottenuto si presenta cristallizzato in ciuffi di aghi che riscaldati non troppo lentamente fondono a 135°,5: continuando a riscaldare, la massa solidifica con sviluppo gassoso e tale rimane anche portando la temperatura verso i 300°. Questo comportamento è analogo alla maggior parte degli acidi arilarsenici primari che riscaldati formano l'anidride corrispondente.

L'acido cristallizzato dall'acqua ed essicato su $CaCl_2$ sino a peso costante e sottoposto all'analisi, ha dato risultati che corrispondono a quelli calcolati per la formula $C_4H_3S.AsO_3H_2$

I gr. 0,1873 di sostanza diedero CO_2 gr. 0,1583 e H_2O gr. 0,0428
([1]) II gr. 0,1712 » liberarono gr. 0,210107 di iodio
([2]) III gr. 0,1132 » diedero gr. 0,1241 di $BaSO_4$

([1]) L'arsenico fu determinato con il metodo di Rupp e Lehmann-Centrallblat. 1911 — I — 1082.

([2]) Con il metodo di Carins in presenza di bromo — Angeli Gazz. ch. it. 1891 — II — 163.

Calcolato per $C_4H_3SAsO_3H_2$		C 23,08 H 2,40 As 36,06 S 15.38
Trovato	I	» 23,05 » 2.54
	II	36,23
	III	15,07

L'acido tiofenarsenico oltre che in acqua à assai solubile in alcool, etere acetico e acetone, è quasi insolubile in etere, cloroformio, etere di petrolio. Nel benzolo bollente è alquanto solubile e per raffreddamento del solvente si depone in larghe lamine sottili, brillanti: però, se si riprende con nuovo benzolo l'eccesso di acido che non si era sciolto nel precedente trattamento, si osserva che la solubilità è alquanto diminuita e ripetendo l'operazione si arriva a un punto che la massa solida non viene quasi affatto disciolta dal benzolo: questo accade perchè molto verosimilmente anche alla temperatura di ebollizione del benzolo l'acido perde lentamente acqua di costituzione dando l'anidride. A conferma di ciò ho voluto determinare la diminuzione di peso che subisce l'acido riscaldandolo sino a peso cotante: ottenni infatti questi risultati:

Gr. 0,4623 di acido riscaldati in stufa per 2 ore a 105°-108° perdettero

I gr. 0,0400 di acqua

II dopo 6 ore gr. 0,0408 »

Calcolato per $C_4H_3S \cdot AsO_3H_2—H_2O$		H_2O %	8,65
Trovato	I	»	8,65
	II	»	8,82

L'anidride messa in acqua si scioglie lentamente a freddo, rapidamente a caldo, originando di nuovo l'acido: questo dà effervescenza con i carbonati.

Il legame del radicale arsenilico al nucleo tiofenico è assai sentito: bollendo infatti l'acido con una soluzione di KOH anche concentrata, non si ha sensibile decomposizione di sostanza e l'acido resta inalterato.

Il gruppo arsenilico invece subisce con facilità sotto l'azione dei riduttori profonde trasformazioni: e così una soluzione acquosa dell'acido trattata con una corrente di anidride solforosa in presenza di una traccia di acido iodidrico, si riduce ad ossido tiofenarsenioso $C_4H_3S \cdot AsO$, il quale si presenta come sostanza bianca insolubile in acqua, solubile negli alcali cooncentrati: trattato invece con idrosolfito di sodio si riduce ad arsòtiofene $C_4H_3S \cdot As{=}AsC_4H_3S$.

Anche il nucleo tiofenico può, per esempio, lasciarsi nitrare se trattato opportunamente con miscela nitrosolforica: ma di questi nuovi derivati verrà detto in una prossima nota.

L'acido tiofenarsenico e i suoi derivati trattati con una soluzione solforica di isatina non rispondono alla reazione colorata del tiofene.

I sali alcalini dell'acido tiofenarsenico sono solubili in acqua come pure lo sono i sali acidi alcalino-terrosi: le soluzioni concentrate del sale di bario per riscaldamento lasciano separare il sale cristallizzato che si ridiscioglie per raffreddamento.

Le soluzioni dei sali alcalino-terrosi addizionate di ammoniaca s'intorbidano all'ebollizione precipitando i sali neutri: questo comportamento è come è noto, generale e caratteristico per gli acidi alchil e arilarsenici primari.

Le soluzioni neutre dei sali alcalini dell'acido α-tiofenarsenico precipitano con le soluzioni dei sali d'argento, di ferro, di rame, di piombo, di cobalto, di nichel.

Tiofenarseniato monosodico — $C_4H_3S . AsO_3HNa$

Si ottiene precipitando una soluzione alcoolica dell'acido con una soluzione pure alcoolica di NaOH in quantità equimolecolari. Si ottiene così il sale monosodico cristallizzato in scaglie rombiche, trasparenti, solubilissime in acqua e non deliquescenti.

Sale neutro di Magnesio $C_4H_3S . AsO_3Mg$.

Si ottiene come precipitato bianco cristallizzato in mamelloni, facendo bollire una soluzione dell'acido con miscela magnesiaca.

Tiofenarseniato acido di Bario $(C_4H_3SAsO_3H)_2Ba$

Si ottiene aggiungendo ad una soluzione acquosa di acido tiofenarsenico un eccesso di soluzione di $Ba(OH)_2$ in modo che il liquido reagisca nettamente alcalino; si precipita poi l'eccssso di idrato baritico con CO_2. Il liquido filtrato ed evaporato a pellicola precipita per aggiunta di alcool il tiofenarseniato acido di bario. Si presenta come sostanza bianca cristallina solubile in acqua fredda, assai meno solubile in acqua bollente di modo che le soluzioni acquose concentrate di questo sale, all'ebollizione precipitano: facendo bollire invece con NH_3 precipita il sale neutro il quale è insolubile in acqua fredda.

Analisi:

Gr. 0,235 di sale acido di bario precipitarono

gr. 0,0982 di $BaSO_4$

Calcolato per $(C_4H_3S . AsO_3H)_2$ Ba : Ba % 24,86; Trovato: Ba % 24,57

Sale neutro d'argento $C_4H_3S . AsO_3Ag_2$

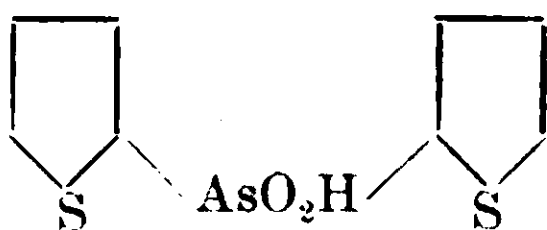
Si ottiene come segue: una soluzione acquosa di acido si addiziona di una soluzione acquosa di $AgNO_3$ acida per HNO_3. Neutralizzando con precauzione la soluzione con NH_3 si ottiene il sale neutro di argento come precipitato bianco amorfo, solubile negli acidi e nella ammoniaca.

Analisi:

Gr. 0,3186 di sale neutro d'argento precipitarono

gr. 0,2160 di AgCl

Calcolato per $C_4H_3S . AsO_3Ag_2$: Ag % 51,18; Trovato: Ag % 51,03

Acido αα'-ditiofenarsenico

L'acido ditiofenarsenico si ottiene come dissi quale prodotto secondario nella preparazione dell'acido monotiofenarsenico.

Si può ottenere però con migliori rendimenti trattando il cloruro α—tiofenarsenioso con cloruro di mercuriotienile in tubo chiuso. Esso cristallizzato lentamente dalla sua soluzione acquosa si presenta in lunghi aghi prismatici, visibili ad occhio nudo, mentre invece se ottenuto per rapida cristallizzazione dall'acqua bollente si separa in aggruppamenti di piccoli aghi minuti: il suo punto di fusione è a 172°.

L'analisi del prodotto diede:

I gr. 0,1582 di sost. diedero gr. 0,0406 di H_2O e gr. 0,2021 di CO_2

II gr. 0,1450 » precipitarono gr 0,2450 di $BaSO_4$

Calcolato per	$C_4H_3S \\ C_4H_3S$ > AsO_2H	H 2,55	C 35,03	S 23,55
Trovato	I	» 2,85	» 34,84	
	II			» 23,23

L'acido ditiofenarsenico è solubile nell'acqua bollente, assai meno in acqua fredda; è pure solubile in alcool, insolubile in etere e nel

benzolo. Si scioglie negli alcali e nei carbonati e dalla soluzione acquosa dei suoi sali l'acido riprecipita per aggiunta di acidi minerali: con miscela magnesiaca non precipita nè a freddo, nè a caldo e questa proprietà, comune agli acidi secondari, serve a distinguerli e a separarli dall'acido arsenico e dagli acidi arilarsenici primarii.

Parma — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

Acidi arsenicali derivati dal tiofene.

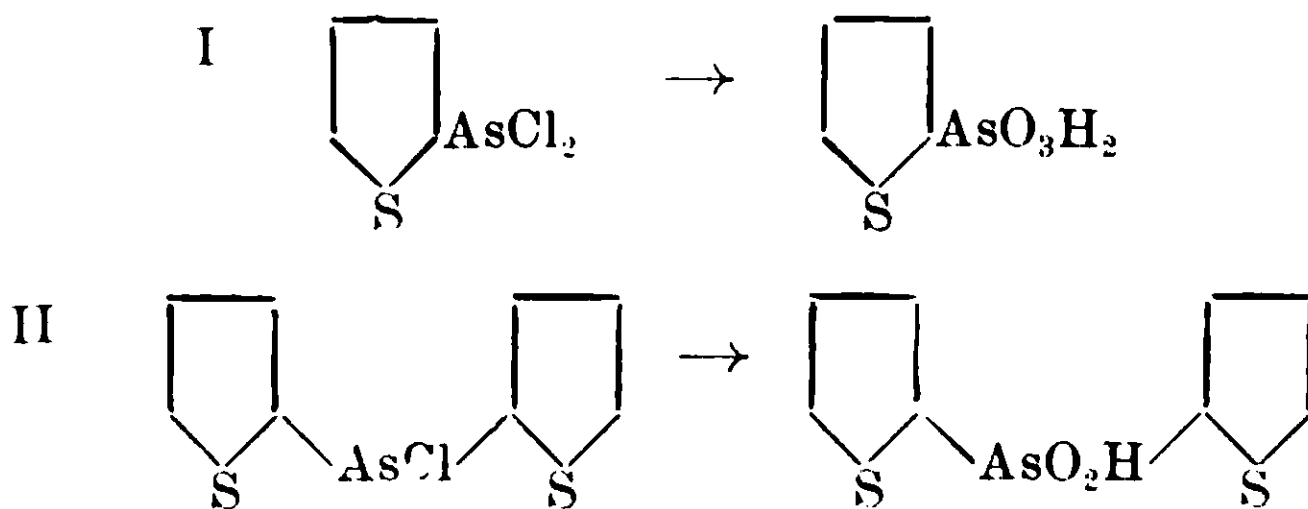
Nota II di C. FINZI e VITTORIA FURLOTTI.

(Giunta il 15 luglio 1915).

In una precedente Nota [1] uno di noi aveva descritto la preparazione e le proprietà dei due acidi tiofenarsenici che si ottengono nella reazione tra il cloruro arsenioso e il mercurioditienile, o con il cloruro di mercuriotienile. composti questi che aprono la via alla preparazione di tutta la nuova serie di composti arsenorganici derivati dal tiofene.

I composti che si formano in quella reazione sono, come già fu detto, il cloruro α-tiofenarsenioso e il cloruro αα'-ditiofenarsenioso, dai quali per ossidazione con acqua ossigenata furono ottenuti rispettivamente l'acido α-tiofenarsenico (I) p. f. 135° e l'acido αα'-ditiofenarsenico (II) p. f. 172°.

I $C_4H_3S{-}AsCl_2 \rightarrow C_4H_3S{-}AsO_3H_2$

II $(C_4H_3S)_2AsCl \rightarrow (C_4H_3S)_2AsO_2H$

Abbiamo sottoposto questi acidi ad alcuni trattamenti e qui descriviamo alcuni derivati ottenuti da essi.

(1) C. Finzi.. Gazz. chim. it., 1915. II, pag. 278.

La nitrazione degli acidi tiofenici non avviene per azione del solo acido nitrico concentrato, ma si compie invece con grande facilità e con buoni rendimenti usando la miscela nitrosolforica: è da notarsi soltanto che per la poca resistenza che le sostanze tetroliche offrono in generale all'azione degli acidi, è necessario anche in questo caso operare con opportune cautele per evitare la distruzione della sostanza che si vuole trasformare in nitrocomposto.

Sulla posizione che va ad occupare il nitrogruppo negli acidi nitrotiofenarsenici che così si formano, nulla possiamo affermare in via assoluta: però le seguenti considerazioni portano ad ammettere che il nitrogruppo si trovi nella posizione α.

Studiando il comportamento del tiofene atraverso i suoi derivati si nota che i radicali acidi e in genere tutti i radicali negativi, sostituiscono di preferenza gli idrogeni in posizione α e non vanno ad occupare le posizioni $\beta\beta'$ che nel caso che le prime siano già prese da altri radicali (1). A dimostrazione di ciò vi sono numerosi esempi: l'acetotienone (2), il propiotienone (3), l'isobutirrotienone (3), ed altri derivati acidi sono tutti α derivati. Ma anche gli alogeni e il residuo dell'acido solforico sostituiscono preferibilmente gli atomi di idrogeno in posizione α: il monobromotiofene (4) e il monoiodotiofene (5) che si ottengono direttamente, sono α derivati, come pure lo sono il bibromo (6) e il biiodotiofene (7) come pure gli acidi α (7) e $\alpha\alpha'$ (8) tiofensolfonici che si ottengono tanto facilmente per diretta azione dell'acido solforico sul tiofene.

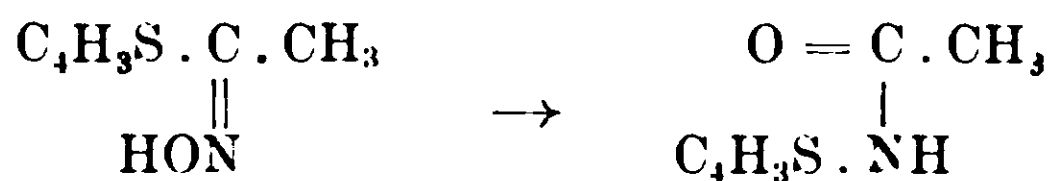
Per il nitroderivato del tiofene, la posizione del nitrogruppo era sino a pochi mesi fa ignota, poichè tutti i tentatativi diretti a stabilirne la costituzione andarono falliti. Curtius e Thissen (9) t entarono bensì di risolvere il quesito preparando dall'etere dell'acido 2-tiofencarbonico (la cui costituzione è sicuramente dimostrata) il 2-tienil-

(1) G. Ciamician, Il pirrolo e i suoi derivati, pag. 51.
(2) Peter, Ber., *18*, 537.
(3) Krekeler. Ber., *19*. 674 e Schleicher, Ber., *19*, 672.
(4) V. Meyer, Beri. *16*, 1465; Ber., *18*, 1770 e Demnth.. Ber., 19-683.
(5) V. Meyer e Kreis, Ber., *17*, 1558 e Nahnsen, Ber, *17*, 2192.
(6) V. Meyer, Ber., *17*, 1563. e Bonz, Ber. 18, 2305.
(7) V. Meyer e Kreis. *16*, 2174.
(8) Jaekel. Ber., *19*, 184.
(9) Journ. f. prakt. Chem., [2], *65*, 16, (1902).

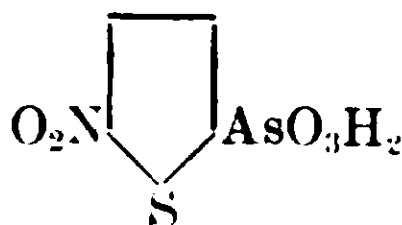
uretano e da questo per saponificazione con HCl di arrivare alla 2-tiofenina, ma con esito negativo per la grande alterabilità della tiofenina.

Steinkoff [1] al contrario facendo agire sulla tiofenina (ottenuta dall'incognito nitrotiofene) l'etere dell'acido clorocarbonico, riuscì ad ottenere un tieniluretano che possedeva uguali proprietà dell'α-tieniluretano preparato da Thyssen, ma che fondeva di 4° più alto, fatto questo che si può spiegare dal diverso grado di purezza dei due composti.

Ma anche per una seconda via potè Steinkoff dimostrare più sicuramente la costituzione del nitrotiofene e cioè: Rimini [2] aveva ottenuto dall'ossima dell'α-acetotienone mediante le trasformazioni di Bekmann un composto che secondo le proprie considerazioni avrebbe dovuto essere la 2-acetiltiofenina:

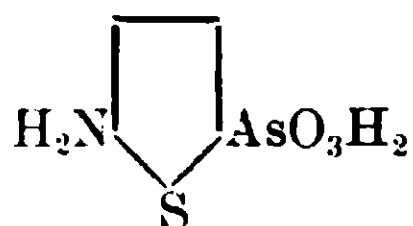
$$\begin{matrix} C_4H_3S\,.\,C\,.\,CH_3 \\ \| \\ HON \end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} O = C\,.\,CH_3 \\ | \\ C_4H_3S\,.\,NH \end{matrix}$$

Di questo composto però Rimini non dava i precisi caratteri. Steinkoff ripetè l'esperimento di Rimini e dall'ossima dell'α-acetotienone ottenne lo stesso composto che otteneva acetilando direttamente la tiofenina preparata dal nitro-tiofene. Ora siccome l'acetotienone è sicuramente un α-derivato, restava così definitivamente dimostrato che anche la tiofenina e quindi il nitrotiofene è un α-derivato.

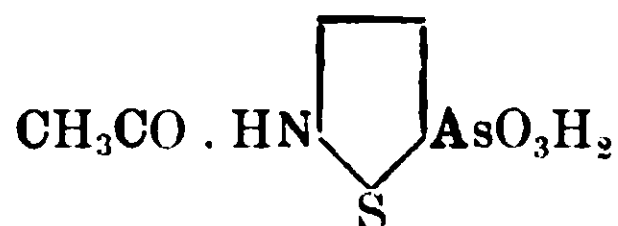
Per tutte queste considerazioni si può ritenere che anche per nitrazione dell'acido tiofenarsenico si ottenga un derivato in α e che per conseguenza la formola dell'acido nitrotiofenarsenico sia la seguente:

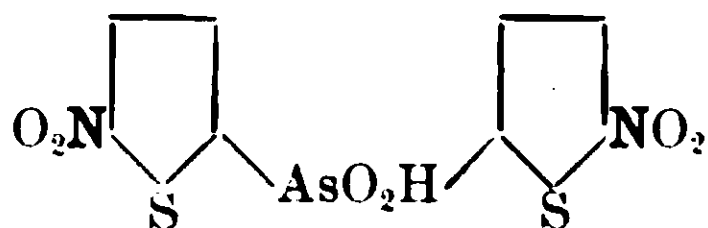
$$O_2N \underset{S}{\square} AsO_3H_2$$

E' noto come i nitroderivati tiofenici differiscono essenzialmente dai nitroderivati benzenici per il loro comportamento con l'idrogeno nascente: gli amminoderivati corrispondenti non si ottengono che con

(1) Ann. d. Chem., 403, *21* (1914).
(2) Chem. Zeit., *23*, 266.

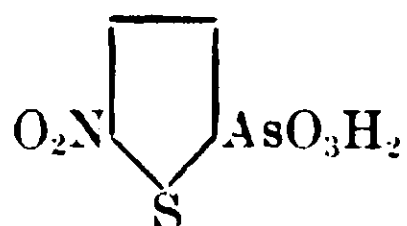
grande difficoltà e sono assai poco stabili [1]. Notevoli difficoltà incontrammo infatti nella riduzione dell'acido nitrotiofenarsenico ad amminoacido anche per il fatto che i riduttori che possono ridurre il nitrogruppo senza intaccare il radicale arsenilico sono in numero assai limitato: con l'amalgama di sodio si potè compiere la riduzione, per quanto con rendimenti assai bassi, ottenendo così l'acido α'-ammino α-tiofenarsenico.

$$H_2N\text{—}C_4H_2S\text{—}AsO_3H_2$$

Questo amminoderivato è, al contrario degli altri amminodederivati tiofenici, assai stabile e non si altera se puro anche lasciato all'aria lungo tempo: esso trattato con anidride acetica e acetato di sodio, oppure con cloruro di acetile in presenza di piridina, dà assai facilmente l'acetilderivato corrispondente

$$CH_3CO\,.\,HN\text{—}C_4H_2S\text{—}AsO_3H_2$$

Anche l'acido αα'-ditiofenarsenico si può facilmente nitrare con miscela nitrosolforica; si ottiene un dinitroderivato la cui sostituzione per le considerazioni già dette per l'ac. nitrotiofenarsenico può ritenersi la seguente:

$$O_2N\text{—}C_4H_2S\text{—}AsO_2H\text{—}C_4H_2S\text{—}NO_2$$

Non ci è stato possibile di ottenere la riduzione di questo nitroderivato ed amminoacido. Questo comportamento però è comune a tutti i nitroacidi arsenicali secondari i cui ammino-derivati furono soltanto ottenuti per diretta sintesi e non per riduzione dei nitroderivati.

Acido αα'-nitrotiofenarsenico

$$O_2N\text{—}C_4H_2S\text{—}AsO_3H_2$$

Una parte di acido tiofenarsenico (2 gr.) finemente macinata viene addizionata a piccole porzioni di una miscela fredda di due

[1] V. Meyer e Stadler. Ber., *17* 2778 e Steinkoff, Ann. de Chem., *403,* 17.

parti di HNO_3 concentrato e fumante e tre parti di H_2SO_4 concentrato. In questa miscela tenuta energicamente refrigerata con ghiaccio si fa passare durante l'operazione una corrente d'aria per asportare i vapori nitrosi che possono svolgersi. Con questo trattamento l'acido passa in soluzione: questa assume una colorazione gialla. Dopo circa un quarto d'ora si diluisce la miscela acida con piccole aggiunte di acqua, avendo sempre cura di far passare la corrente d'aria e di refrigerare energicamente. Si vede a poco a poco il liquido intorbidarsi e quando si è aggiunto circa 40-50 p. di H_2O si ottiene un precipitato leggermente gialliccio che è l'acido nitrotiofenarsenico. La separazione però non è completa perchè una parte rimane nella soluzione nitrosolforica; questa viene neutralizzata con NaOH, resa di nuovo acida con piccola aggiunta di HCl; poi fatta evaporare a secchezza. Da questo abbondante residuo salino si estrae l'acido nitrotiofenarsenico esaurendo con alcool: rendimento totale grezzo gr. 2,2.

Il nitroacido si purifica facendolo cristallizzare dall'acqua bollente dopo averne decolorata la soluzione con carbone animale.

Una determinazione d'azoto diede:

Gr. 0,2376 di nitroacido svolsero cc. 11,3 d'azoto (a 16°,5 e 746 mm.).

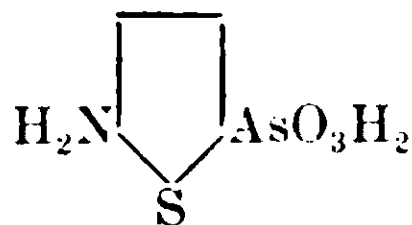
Calcolato per $NO_2C_4H_2S \cdot AsO_3H_2$: N % 5,53.
Trovato: » 5,42.

L'acido nitrotiofenarsenico cristallizza dall'acqua in piccoli prismetti poco solubili in acqua fredda, insolubili in cloroformio, etere, etere di petrolio, solubili in acqua bollente, in acido acetico bollente e in alcool: dalla soluzione acetica si separa cristallizzato in cubetti. Scaldato rapidamente fonde spumeggiando e anidrificandosi a 194°: se invece il riscaldamento non è rapido, l'acido perde acqua prima di fondere e l'anidride resta solida anche al di sopra di 250°.

L'acido nitrotiofenarsenico dà con miscela magnesiaca la reazione degli acidi primari, non precipita cioè a freddo ma soltanto all'ebollizione. Trattato con idrosolfito di sodio si riduce ad amminoarsoderivato; addizionato in soluzione acetica di una soluzione pure acetica di bromo, questa non si decolora, e dalla soluzione si ottiene inalterato il nitroacido. Le sue soluzioni in alcali caustici si colorano in giallo, e

col riposo e più rapidamente col riscaldamento assumono un colore rosso sempre più cupo; queste però se sufficientemente concentrate lasciano precipitare per addizione di acidi minerali l'acido nitrotiofenarsenico inalterato.

Acido αα'-amminotiofenarsenico

$$H_2N\text{—}C_4H_2S\text{—}AsO_3H_2$$

Non tutti i riduttori possono servire alla trasformazione dei nitroacidi arsenicali in amminoderivati, poichè, come già si disse, oltre al nitrogruppo può facilmente ridursi anche il radicale arsenilico. I riduttori che riducono soltanto il nitrogruppo sono l'amalgama di **Na** e i sali ferrosi in soluzione alcalina: serve anche l'idrosolfito di Na purchè venga adoperato in quantità esattamente calcolata per la riduzione del solo nitrogruppo; anzi quest'ultimo è il riduttore che viene più usato in questa operazione. Non avendo a nostra disposizione dell'idrosolfito di Na di titolo noto e di sufficiente concentrazione, si è provato ad eseguire la riduzione con i due primi accennati riduttori: ma soltanto con l'amalgama di **Na** potemmo arrivare allo scopo.

Gr. 3 di acido nitrotiofenarsenico sciolti in 55-60 cc. di alcool metilico vengono addizionati di 70 gr. di amalgama di Na al 4 % (quantità doppia del calcolato) di fresco preparata con mercurio puro. Il recipiente in cui si opera la riduzione si lascia immerso in acqua e ghiaccio. Il liquido alcoolico va assumendo una colorazione rosso-cupa intensa: la massa si lascia a sè sino a che tutta l'amalgama abbia reagito (occorre circa 3 ore); si separa il mercurio che si è liberato, si aggiungono 15 cc. di acqua e si distilla tutto l'alcool metilico. Al residuo così ottenuto si aggiungono cc. 15 di HCl concentrato e la massa si lascia in riposo in luogo fresco per una notte. Con questo trattamento precipita col cloruro di sodio della sostanza resinosa, mentre il cloridrato dell'amminoacido resta in soluzione.

Si filtra alla pompa questo precipitato pecioso e il liquido filtrato si decolora con carbone animale. La soluzione trattata con una soluzione satura di acetato di Na sino a reazione ancora appena lievemente acida alla carta del rossogongo, lascia cristallizzare l'acido

amminotiofenarsenico: la precipitazione dell'acido è completa dopo alcune ore di riposo. Così ottenuto l'ammino acido è ancora leggermente impuro; lo si purifica sciogliendolo in acido cloridrico abbastanza concentrato, bollendo la soluzione con carbone animale, e precipitando con acetato di sodio. Così ottenuto è abbastanza puro; rendimento gr. 0,40 corrispondente a circa il 20 % del rendimento teorico; si tratta come si vede di un rendimento assai scarso; usando l'idrosolfito di sodio la riduzione potrà forse compiersi più facilmente.

Una determinazione d'azoto del composto diede:

Gr. 0,2159 di sostanza diedero N 11,88 (T. 16° -- 758,3 mm.).

Calcolato per $NH_2C_4H_2S.AsO_3H_2$: N % 6,28. Trovato: N % 6,39.

L'acido $\alpha\alpha'$-amminotiofenarsenico è una sostanza leggermente gialliccia che al microscopio si presenta cristallizzata in ciuffi di lamine sottili; a 194° si decompone completamente annerendo e spumeggiando. Esso è quasi insolubile nei solventi organici, in acqua, in alcool metilico, in acido acetico bollente si scioglie in lievissima proporzione e per raffreddamento del solvente riprecipita cristallizzato.

Come composto contenente un gruppo basico e un gruppo acido può sciogliersi tanto negli acidi quanto negli alcali; con miscela magnesiaca precipita all'ebollizione il sale neutro di magnesio. La sua soluzione in acido cloridrico produce trattata con acqua di bromo un precipitato giallo: nel liquido filtrato si può dimostrare la presenza dell'acido arsenico perchè già a freddo precipita con la miscela magnesiaca. Il bromo quindi in quelle condizioni decompone evidentemente l'amminoacido staccando il radicale arsenilico.

L'acido amminotiofenarsenico si lascia facilmente diazotare e condensare poi con fenoli e con ammine formando composti fortemente colorati: trattato per esempio con acido cloridrico diluito, nitrito di sodio e resorcina, forma un prodotto di condensazione colorato in rosso sangue.

Cloridrato dell' amminoacido

$$HCl . NH_2 . C_4H_2S . AsO_3H_2$$

Si ottiene sciogliendo l'ammino derivato in quanto basta di HCl diluito e facendo evaporare la soluzione su calce viva: dapprima si forma un denso sciroppo giallo che abbandonato a sè, sempre in essicatore, cristallizza in forme dendritiche come il ghiaccio sui vetri:

il cloridrato è insolubile in etere, solubile in acqua e alcool, non precipita con cloruro platinico.

Acido αα'-acetilamminotiofenarsenico

$$CH_3CO \,.\, NH \,.\, C_4H_2S \,.\, AsO_3H_2$$

L'acetilazione dell'ammino acido si compie assai facilmente tanto usando l'anidride acetica, quanto usando il cloruro d'acetile. Gr. 2,23 di ammino acido (1 mol.) vengono mescolati con gr. 0,82 di acetato di sodio secco (1 mol.) e con 5 gr. circa di anidride acetica. Si nota subito un forte riscaldamento, la massa prima fluidifica, poi si fa consistente; per precauzione si completa l'acetilazione riscaldando per breve tempo la massa sul bagno maria. Dopo raffreddamento si scioglie la massa in acqua, si decolora se occorre, con carbone animale e si scaccia l'acido acetico concentrando la soluzione sul bagno maria e lasciando poi in essiccatore su calce viva.

Si riprende il residuo con poca acqua lievemente acidulata di HCl: precipita così l'acetilderivato come sostanza bianca, ben cristallizzata in prismetti, i quali riscaldati assai rapidamente, fondono a 134° decomponendosi. Se invece il riscaldamento non è rapido, l'acido non fonde anche al di sopra di 200° perchè si anidrifica.

L'acetilderivato è facilmente solubile in acqua bollente da cui per raffreddamento cristallizza in lunghi prismi, è solubilissimo in alcool etilico, come pure in acido acetico concentrato.

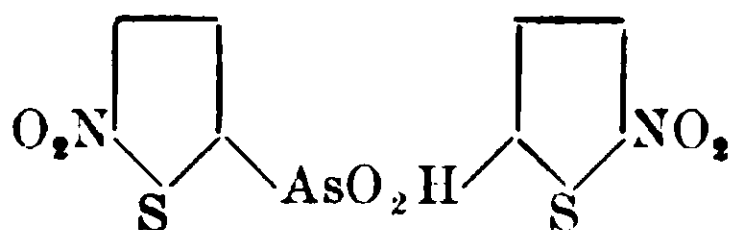
Una determinazione d'azoto diede:

Gr. 0,2775 di sost. svolsero cm.^{3} 13,10 di azoto (a 18° e 759,4 mm.).

Calcolato per $CH_3CO \,.\, NH \,.\, C_4H_2S \,.\, AsO_3H_2$: N % 5.28.

Trovato: » 5.42.

Acido αα'-dinitroditiofenarsenico

O_2N S AsO_2H S NO_2

L'acido ditiofenarsenico si può facilmente nitrare con la miscela nitrosolforica, come è stato detto per la preparazione dell'acido nitrotiofenarsenico.

Una parte di acido ditiofenarsenico (gr. 2) finemente polverizzato vien messo in una piccola bevuta ed addizionata mediante un tubo

caricatore di una miscela fredda formata da tre parti di HNO_3 concentrato e fumante e cinque parti di H_2SO_4 conc. avendo cura di refrigerare il tutto con ghiaccio e di far passare una corrente d'aria per asportare i vapori nitrosi. L'acido ditiofenarsenico entra tutto in soluzione, la quale si colora così in giallo aranciato. Quando tutta la miscela nitrosolforica è aggiunta, la nitrazione è completa; si diluisce allora con 10-15 voi. di H_2O avendo cura di refrigerare fortemente e di far passare sempre la corrente di aria. Precipita così il dinitroacido come sostanza amorfa, leggermente gialliccia, che si raccoglie alla pompa e si lava abbondantemente coll'acqua fredda. Questo precipitato si dimostra praticamente insolubile in acqua bollente e nei comuni solventi: nell'acido acetico glaciale bollente si scioglie lievemente ma raffreddando la soluzione non si separa alcun composto. L'unico modo per purificare il prodotto si è di scioglierlo nei carbonati alcalini coi quali dà effervescenza, decolorarne la soluzione con carbone animale, e riprecipitarlo per aggiunta di un acido minerale. Così ottenuto appare al microscopio microcristallino; a 287° fonde annerendo e spumeggiando.

Una determinazione d'azoto diede:

Gr. 0,1940 di sost. svolsero cc. 13,30 di N (a T. 17° e 759,6 mm.).

Calcolato per $(C_4H_2SNO_2)_2AsO_2H$: N % 7,69. Trovato: N % 7,91.

L'acido dinitroditiofenarsenico riscaldato cogli alcali caustici si colora in rosso bruno: il suo sale di Na è solubile nell'alcool e dà con $AgNO_3$ un precipitato bianco; con miscela magnesiaca, non dà naturalmente come acido secondario, nessun precipitato.

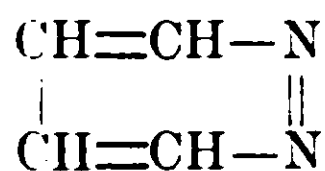
Parma. — Istituto di Chimica Farmaceutica della R. Università.

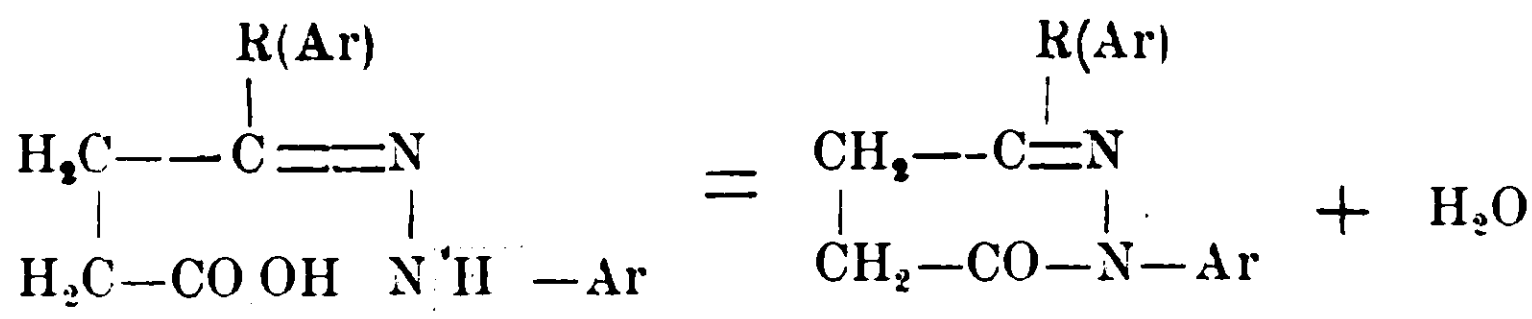
Su alcuni nuovi piridazinoni (1) (Chetotetraidropiridazine).

Nota di LODOVICO MUNGIOLI.

(Giunta il 29 luglio 1915).

È noto da alcuni lavori di E. Fischer (2) e di Fittig (3), che per azione del calore sugli idrazoni dei γ-chetoacidi si ottengono, per eliminazione di una molecola d'acqua, dei prodotti (indicati dapprima col nome di anidridi) che debbono venire considerati come derivati della piridazina:

$$\begin{array}{l} CH{=}CH-N \\ | \qquad\quad \| \\ CH{=}CH-N \end{array}$$

e precisamente come chetotetraidropiridazine; composti che vengon generalmente indicati col nome di piridazinoni, e che si formano secondo la reazione rappresentata dallo schema generale seguente:

$$\begin{array}{ccc} & R(Ar) & \\ & | & \\ H_2C- & -C{=}N & \\ | & \quad | & \\ H_2C-CO\,OH & N\,H & -Ar \end{array} = \begin{array}{l} \quad R(Ar) \\ \quad\ | \\ CH_2-C{=}N \\ | \qquad\ \ | \\ CH_2-CO-N-Ar \end{array} + H_2O$$

Questa reazione è perfettamente analoga a quella che avviene per gli arilidrazoni degli eteri dei β-chetoacidi con formazione dei pirazoloni.

Essendomi dovuto occupare di alcuni γ-chetoacidi, mi sono proposto di ottenere con questa reazione alcuni piridazinoni non ancora descritti, partendo da arilidrazoni dell'acido levulinico e dell'acido benzoilpropionico, cioè idrazoni dell'acido β-acetil- e β-benzoilpropionico.

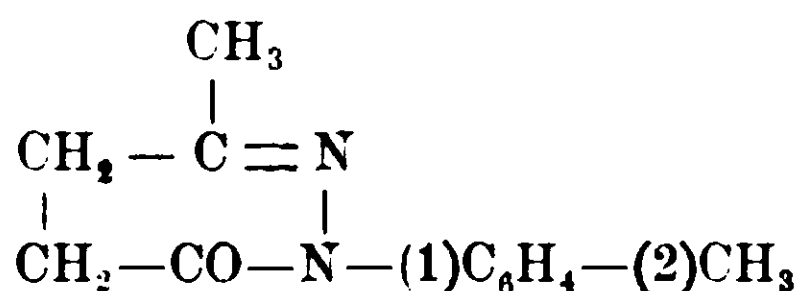
(1) Gli arilidrazoni dell'acido levulinico e dell'acido β-bouzoilpropiouico eliminano facilmente una molecola di acqua e forniscono sostanze molto più stabili dei corrispondenti idrazoni, le cosidette anidridi di Fischer e Fittig, che vanno considerate come chetotetraidropiridazine. Di questa classe di corpi importanti anche dal lato farmaceutico, erano noti soltanto due rappresentanti derivanti dai fenilidrazoni degli acidi levulinico o β-benzoilpropionico. Mungioli ne ottenne allo stato puro e descrisse un numero notevolo. G. Charrier.

(2) A., *236*, 147 (1886).

(3) A., *299*, 16 (1898).

Nella maggior parte dei casi non isolai gli idrazoni allo stato di purezza, a causa della loro poca stabilità, ma li sottoposi immediatamente all'azione del calore.

1-o-tolil-3-metil piridazinone

```
          CH3
          |
CH2 — C = N
|             |
CH2—CO—N—(1)C6H4—(2)CH3
```

Seguendo il metodo descritto da E. Fischer per la preparazione del fenilidrazone dell'acido levulinico, e da questo della sua anidride, ho sciolto l'o-tolilidrazina in acqua, aggiungendo la quantità strettamente necessaria di acido acetico, e nella soluzione ho versato a caldo la quantità equivalente di acido levulinico, pure sciolto in acqua. Tosto l'o-tolil idrazone si è separato sotto forma di olio giallo, che poi è solidificato in una massa quasi bianca.

L' o-tolilidrazone dell'acido levulinico cristallizza dal benzolo sotto forma di prismetti incolori, che fondono a 117°. All'aria rapidamente si decompone, assumendo colorazione giallo verde, e dopo un certo tempo si resinifica completamente.

Riscaldando questa sostanza greggia in bagno ad olio a 160°-170°, è avvenuta una violenta reazione, per l'eliminazione di una molecola d'acqua, e si è formato un olio rosso scuro, denso contenente il piridazinone.

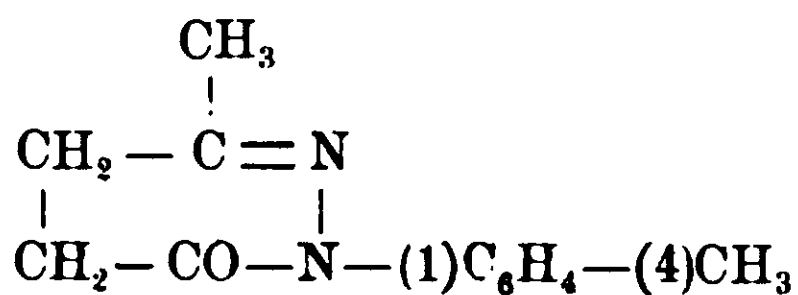
Questo composto è di difficile purificazione, estremamente solubile in alcool, meno in etere; poco solubile in acqua bollente, insolubile a freddo. Cristallizza in prismetti incolori.

Fonde a 65°, bolle a 330-340°, decomponendosi.

Gr. 0,3172 di sostanza diedero cc. 38,3 di azoto ($H_0 = 736, 209$, $t = 15°$) ossia gr. 0,043662. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O$: Azoto 13,86. Trovato: Azoto 13.76.

1-p-tolil-3-metil-piridazinone

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad\ | \\ CH_2 - C = N \\ \ |\qquad\quad\ \ | \\ CH_2 - CO - N - (1)C_6H_4 - (4)CH_3 \end{array}$$

Questo composto, come tutti i seguenti, si prepara col metodo or ora descritto, sostituendo semplicemente all'o-tolilidrazina la p-tolil idrazina.

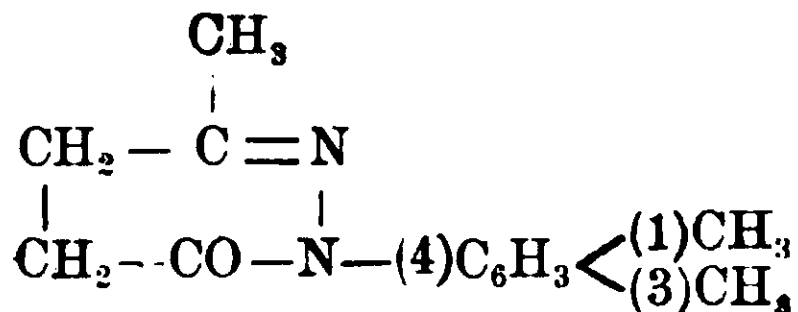
Il p-tolil idrazone dell'acido levulinico precipita sotto forma di olio, che poi solidifica, e cristallizza dal benzolo in prismi incolori, che fondono a 93-95°.

Il piridazinone si ottiene sotto forma di olio denso, rosso scuro, di difficile purificazione; molto solubile in alcool ed in etere, poco in acqua bollente. Cristallizza in laminette sottili. Fonde a 59°.

Gr. 0,1256 di sostanza diedero cc. 15 di azoto (H_0 = 739,791, t = 15°) ossia gr. 0,017100. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{12}H_{14}N_2O$: Azoto 13,86. Trovato: Azoto 13,69.

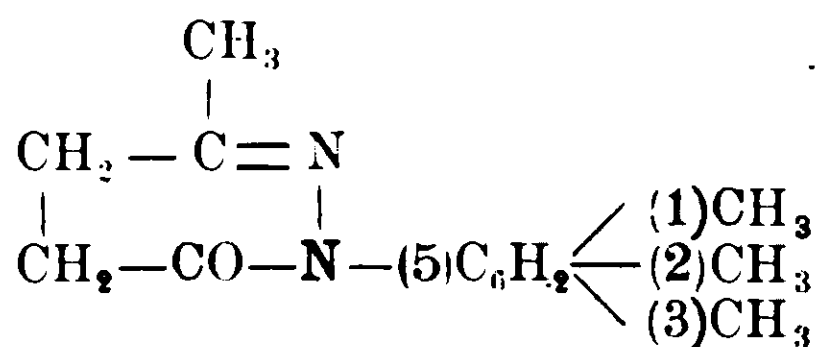
1-as-m-xilil-3-metil piridazinone

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ \qquad\quad\ | \\ CH_2 - C = N \\ \ |\qquad\quad\ \ | \\ CH_2 - CO - N - (4)C_6H_3 < \begin{matrix} (1)CH_3 \\ (3)CH_3 \end{matrix} \end{array}$$

Si ottiene sotto forma di olio scuro, che si decompone violentemente già a 160-170°; solubilissimo in alcool, etere e benzolo, insolubile in acqua bollente. Cristallizza in forma di bei prismi tabulari del punto di fusione di 81°.

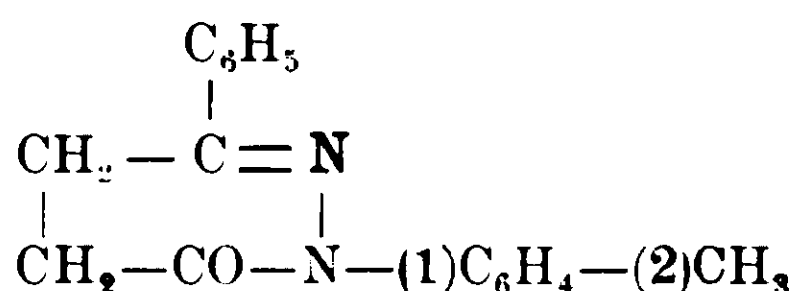
Gr. 0,1620 di sostanza diedero cc. 17,8 di azoto (H_0 = 732,629, t = 19), ossia gr. 0,019870. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{13}H_{16}N_2O$: Azoto 12,96. Trovato: Azoto 12,88.

1-s-pseudocumil-3-metil piridazinone

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH_3 \\
\qquad\quad\ | \\
CH_2 - C = N \\
\ |\qquad\quad\ \ | \\
CH_2-CO-N-(5)C_6H_2 \begin{cases} (1)CH_3 \\ (2)CH_3 \\ (3)CH_3 \end{cases}
\end{array}
$$

Si decompone energicamente già a 160-170°, di difficile purificazione, solubilissimo in alcool, etere e benzolo, insolubile in acqua bollente. Cristallizza sotto forma di aghi, che, non perfettamente purificati fusero a 72°.

1-o-tolil-3-fenil-piridazinone

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad C_6H_5 \\
\qquad\quad\ | \\
CH_2 - C = N \\
\ |\qquad\quad\ \ | \\
CH_2-CO-N-(1)C_6H_4-(2)CH_3
\end{array}
$$

Ho ottenuto questo composto con il metodo usato per i composti precedenti, partendo però dall'acido β-benzoil propionico, invece che dall'acido levulinico. Naturalmente, essendo l'acido β-benzoil propionico insolubile in acqua, ho dovuto, per ottenerne gli idrazoni, scioglierlo in alcool.

Per prepararlo mi sono servito del metodo di Burcker (¹); ho lasciato cioè in luogo freddo per quattro giorni un miscuglio di 500 gr. di benzolo, 50 gr. di anidride succinica, e 75 gr. di cloruro di alluminio. Ho versato poi il miscuglio, rimescolando bene in molta acqua raffreddata, ho sbattuto la soluzione con benzolo, ed infine questo con soluzione diluita di Na_2CO_3, dalla quale ho fatto precipitare l'acido acidificando con HCl. Cristallizzandolo dall'acqua ho potuto ottenerlo puro.

L'o-tolil idrazone dell'acido β-benzoil propionico è un olio, che, come il meta, il para e l'as-m-xilil-derivato resta liquido a temperatura ordinaria.

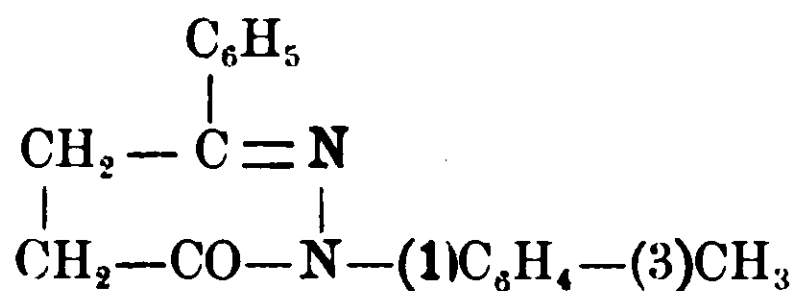
L'1-o-tolil-3-fenil piridazinone è facilmente purificabile. Cristallizza in bellissimi aghi bianchi, prismatici, che fondono a 118°. Molto solubile in alcool a caldo, poco a freddo.

(¹) A. ch. [5] *26*, 435 (1882).

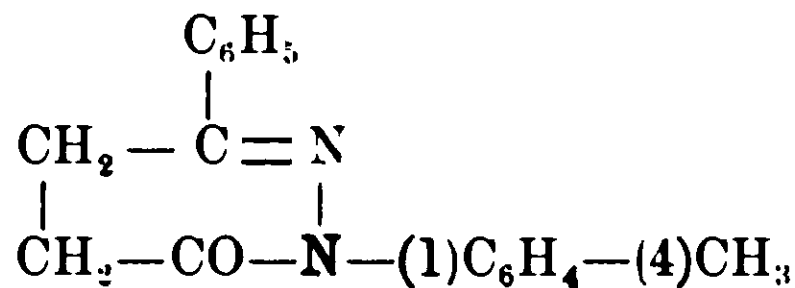
Gr. 0,1773 di sostanza diedero cc. 16 di azoto (H_0 = 738,597, t = 16), ossia gr. 0,018240. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{17}H_{16}N_2O$: Azoto 10,606. Trovato: Azoto 10,28.

1-m-tolil-3-fenil-piridazinone

$$\begin{array}{l} \quad\quad\ \ C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2 - C = N \\ | \quad\quad\quad\ \ | \\ CH_2-CO-N-(1)C_6H_4-(3)CH_3 \end{array}$$

Cristallizza in pagliuzze splendenti, estremamente solubili in alcool ed etere. P. F. 84°.

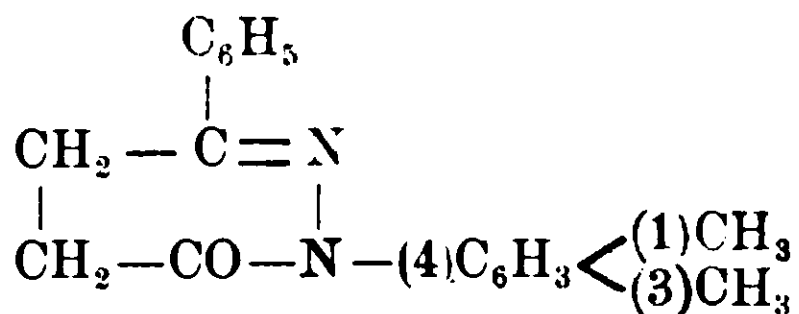
1-p-tolil-3-fenil-piridazinone

$$\begin{array}{l} \quad\quad\ \ C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2 - C = N \\ | \quad\quad\quad\ \ | \\ CH_2-CO-N-(1)C_6H_4-(4)CH_3 \end{array}$$

Cristallizza sotto forma di aghi bianchi, prismatici, che fondono a 119°. È solubile in alcool ed in etere, molto a caldo poco a freddo.

Gr. 0,2500 di sostanza diedero cc. 22.6 di azoto (H_0 = 739,000, t = 17,5°) ossia gr. 0,025690. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{17}H_{16}N_2O$: Azoto 10,60. Trovato: Azoto 10,27.

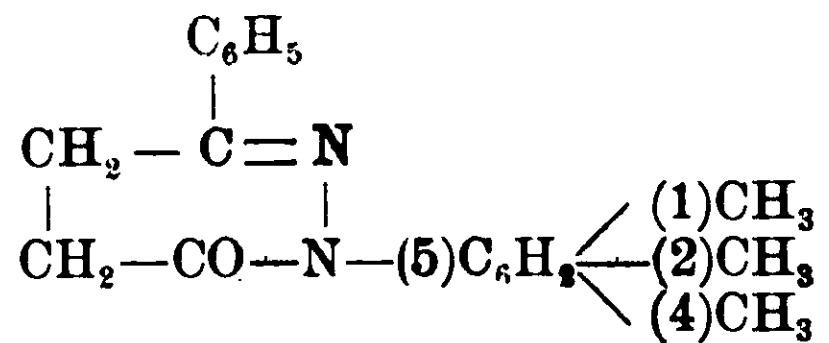
1-as-m-xilil-3-fenil piridazinone

$$\begin{array}{l} \quad\quad\ \ C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ CH_2 - C = N \\ | \quad\quad\quad\ \ | \\ CH_2-CO-N-(4)C_6H_3<\begin{smallmatrix}(1)CH_3 \\ (3)CH_3\end{smallmatrix} \end{array}$$

Cristallizza in prismetti incolori, è solubile in alcool, etere e benzolo. Fonde a 138°.

Gr. 0,1996 di sostanza diedero cc. 17,4 di azoto (H_0 = 731,866, t = 18°) cssia gr. 0,019489. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{18}H_{18}N_2O$: Azoto 10,07. Trovato: Azoto 9,76.

1-s-pseudocumil-3-fenil piridazinone

$$
\begin{array}{l}
\quad\quad\ C_6H_5 \\
\quad\quad\quad | \\
CH_2 - C = N \\
\ \ | \quad\quad\quad\ | \\
CH_2 - CO - N - (5)C_6H_2 \begin{cases} (1)CH_3 \\ (2)CH_3 \\ (4)CH_3 \end{cases}
\end{array}
$$

Cristallizza in aghi prismatici, solubili in alcool ed in etere. Fonde a 130°.

Gr. 0,1213 di sostanza diedero cc. 9,9 di azoto (H_0 = 736,850, t = 17.5) ossia gr. 0.011176. Cioè su 100 parti:

Calcolato per $C_{19}H_{20}N_2O$: Azoto 9,58. Trovato: Azoto 9,21.

Torino. — Istituto Chimico delta R. Università.

Sull'azione dei sali di diazonio sull'antranol (1)

Nota di L. OMARINI.

(Giunta il 29 luglio 1915)

Kaufler e Suchannek (2) studiarono per primi accuratamente l' azione del cloruro di fenildiazonio sull'antrauolato potassico, dopochè se n'era occupato solo qualitativamente e di passaggio molti anni prima Goldmann (3); essi ammisero in questa reazione la formazione deil'antrachinonfenilidrazone, poichè il composto ottenuto, si comportava come un fenildrazone specialmente all'acidolisi e inoltre si poteva ottenere per azione della fenilidrazina sul dibromoantrone. Meyer e Zahn (4) che modificarono il metodo di preparazione del composto dalla fenilidrazina e dibromoantrone ottenendo un rendi-

(1) La conoscenza di nuovi termini di questa serie e lo studio delle loro proprietà conferma trattarsi di chinonidrazoni e non di ossiazocomposti: la scissione, a cui questi corpi danno luogo per semplice trattamento (dissoluzione) con acido solforico concentrato a freddo e della quale riferirò in una prossima nota, è pure una brillante prova della loro costituzione idrazonica. G. Charrier.

(2) B. *40*, 518 (1907).

(3) B. *21*, 2507 (1888).

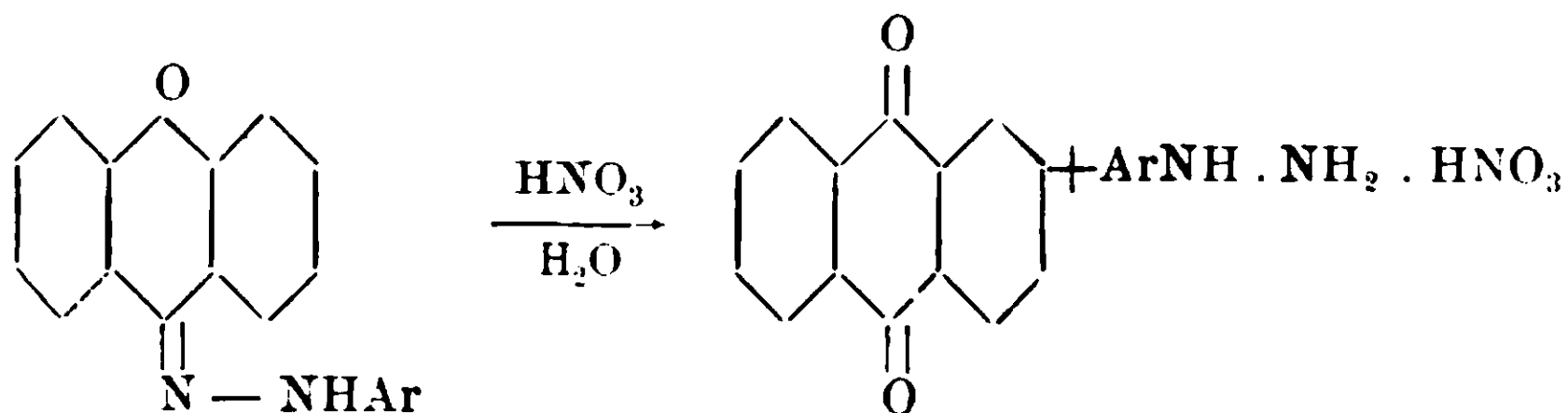
(4) A. *396*, 157, 158 (1913).

mento quasi quantitativo, considerarono invece l'antrachinonfenilidrazone, come un ossiazocomposto, cioè come fenilazoantranol.

Charrier [1], studiando l'azione dell'acido nitrico sciolto in etere sul composto in questione, ottenne come prodotti primari della reazione fenilidrazina e antrachinone, come metilfenilidrazina e antrachinone dall'etere metilico, che è indubbiamente da considerarsi, anche secondo Meyer e Zahn, come un Ń-etere (metilfenilidrazone deil'antrachinone). Per questa ed altre ragioni Charrier considera il composto in questione come fenilidrazone, cioè come la chetoforma; poichè l'azoforma (enol) per analogia colle ricerche precedenti sugli ossiazocomposti avrebbe dovuto fornire per diazoscissione del suo nitrato, nitrato di fenildiazonio e nitroantranol.

Poichè erano noti soltanto il fenilidrazone ed il p.nitrofenilidrazone dell'antrachinone ottenuti per azione dei corrispondenti sali di diazonio (cloruro di fenil- e p.nitrofenildiazonio) sull' antranol, e specialmente per mettere in luce le proprietà di altri antrachinonarilidrazoni studiando su di essi e sui loro eteri l'azione dell'acido nitrico e l'idrolisi con acidi diluiti, ho preparato per azione dei corrispondenti sali di diazonio sull'antranolato potassico l'o- ed il p- tolilidrazone. l'as-m-xilildrazone, il p-clorofenilidrazone e infine l'α-naftilidrazone.

Ho potuto constatare per tutti questi composti e pei loro N-eteri metilici la poca stabilità di fronte agli acidi diluiti, da cui vengono facilmente idrolizzati (in poche ore completamente dall'acido cloridrico fumante addizionato di alcool) in antrachinone ed arilidrazine corrispondenti. La soluzione eterea di acido nitrico li scinde rapidamente (analogamente al fenilidrazone e al suo etere metilico, [2]) in antrachinone e arilidrazine o arilmetilidrazine (nitrati).

$$C_6H_4{<}^{CO}_{C(=N-NHAr)}{>}C_6H_4 \xrightarrow[H_2O]{HNO_3} C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_4 + ArNH.NH_2.HNO_3$$

([1]) G. *45*, I, 502 (1915).
([2]) Vedi Charrier, G. *45*, I, 505 (1915).

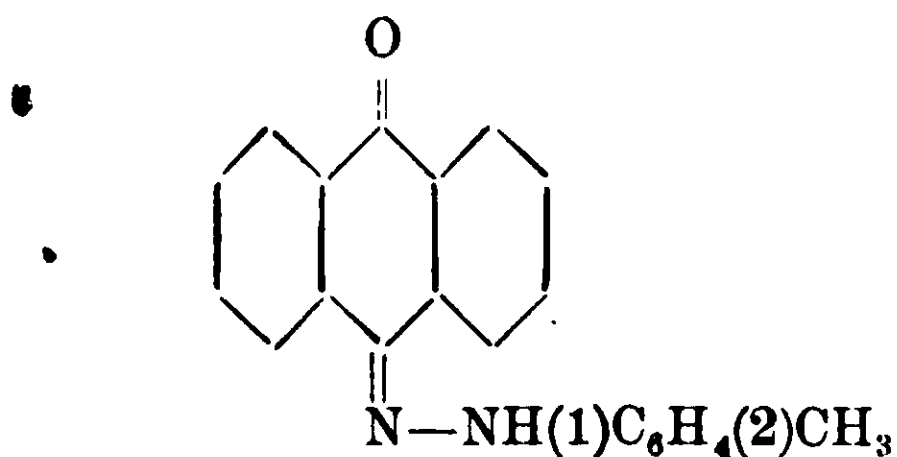
Ho potuto riconfermare per questi composti l'osservazione già fatta da Kaufier e Suchannek per il fenilidrazone, che cioè per ripetute cristallizzazioni dall'alcool essi si alterano in seguito ad un principio di idrolisi. E' più conveniente quindi per ottenerli rapidamente alla stato di purezza farli cristallizzare dal cloroformio per aggiunta di alcool.

Gli arilidrazoni dell'antrachinone descritti, si possono ottenere pure per azione delle arilidrazine corrispondenti sul dibromoantrone, però con rendimento meno soddisfacente e con difficoltà molto maggiori nella loro purificazione.

Gli antrachinonarilidrazoni sono in generale sostanze ben cristallizzate di colore dal giallo-arancio al rosso-vivo, sino al rosso-cupo, solubili nelle soluzioni idroalcooliche delle basi forti, con intenza colorazione azzurra, poco solubili nell'alcool, facilmente solubili nel cloroformio, nel benzolo e nel toluene specialmente a caldo. In acido solforico, si sciolgono con colorazione azzurro-verdastra, e la soluzione dopo un po' di tempo prende un color rosso-vinoso. Vengono facilmente idrolizzati dagli acidi diluiti in presenza di alcool. Con soluzione eterea di acido nitrico, raffreddando energicamente, si scindono in antrachinone e arilidrazine (nitrati). Gli N-eteri metilici (antrachinon-metilarilidrazoni) sono generalmente di color dal rosso-ranciato sino al granato scuro, ben cristallizzati, notevolmente più solubili negli ordinari solventi dei corrispondenti arilidrazoni e vengono ancora più facilmente idrolizzati (talora in pochi minuti) dagli acidi diluiti. Sono insolubili nelle soluzioni idroalcooliche delle basi torti; si sciolgono nell'acido solforico concentrato con colorazione verde, che passa rapidamente al giallo.

Colla soluzione eterea di acido nitrico danno istantaneamente antrachinone.

Antrachinon o-tolilidrazone

$$O=C_{14}H_8=N-NH(1)C_6H_4(2)CH_3$$

Venne ottenuto seguendo esattamente le indicazioni di Kaufler e Suchannek [1] a proposito del fenilidrazone, facendo agire il cloruro di O-tolildiazonio sull'antranolato potassico in presenza di un eccesso di idrato potassico. Cristallizzato dal cloroformio per aggiunta di di alcool e infine dal toluene costituisce dense fogliette di color rosso cupo, fusibili a 151°-152°.

Gr. 0,1257 di sostanza fornirono cc. 10,5 di azoto (Ho=727.055, t=25°) ossia gr. 0,011324 - Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$: 8.97; Trovato, Azoto 9,00.

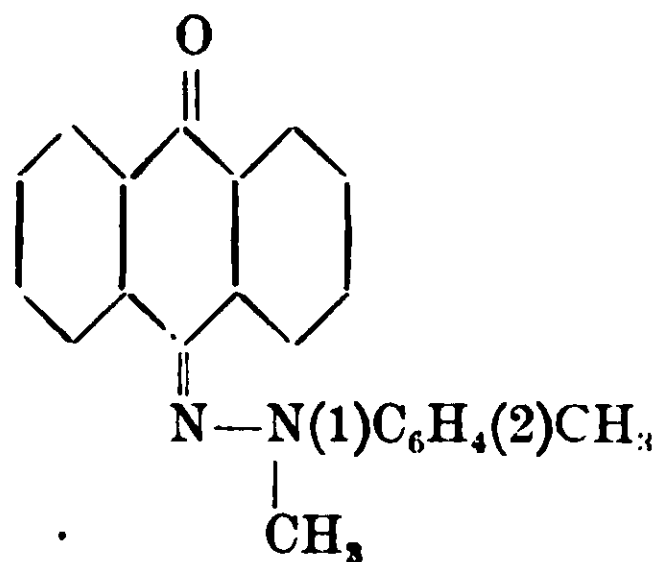
E' poco solubile in alcool; si scioglie bene specialmente a caldo in toluene, cloroformio, benzolo.

Nell'acido solforico concenfrato è solubile con intensa colorazione azzurra che passa al rosso-vinoso.

La soluzione eterea di acido nitrico (D=1,48) circa al 50 % lo scinde in antrachinone ed o-tolidrazina, che viene in parte ossidata a nitrato di o-tolildiazonio.

Antrachinon metil-o-tolilidrazone

(Etere N-metilico dell'antrachinon-o-tolilidrazone)

$$O=C_{14}H_8=N-N(CH_3)(1)C_6H_4(2)CH_3$$

Si ottiene facendo agire sull'o-tolilidrazone sciolto in soda caustica al 30 % in eccesso (soluzione ottenuta aggiungendo qualche

[1] B. *40* 521 (1907).

cc. di alcool) del solfato di metile: dopo due cristallizzazioni dall'alcool forma piccoli prismi di color rosso-granato fusibili a 126°.

Gr. 0,1381 di sostanza fornirono cc. 11 d'azoto (H°=737.014, t = 25°) ossia gr. 0.012029. Cioè su cento parti:

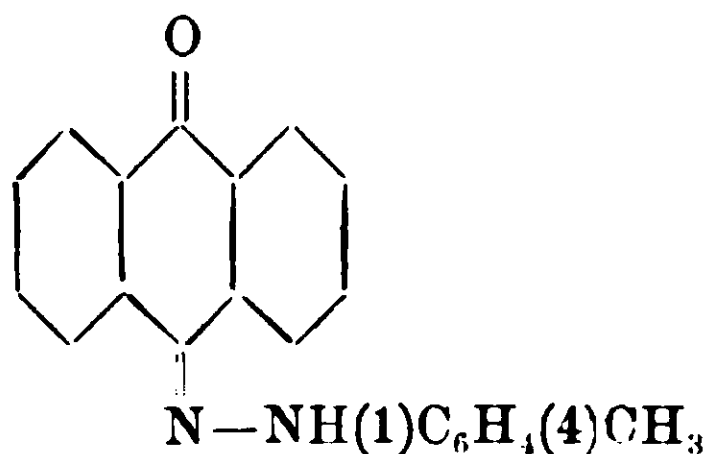
Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$: 8.58 ;Trovato, Azoto 8.71.

Discretamente solubile in alcool specialmente a caldo, si scioglie molto in cloroformio, benzolo e toluene.

L'acido solforico concentrato lo scioglie con colorazione verde-bluastra che passa al verde oliva e poi al giallo. L'acido nitrico sciolto in etere lo scinde facilmente in antrachinone e o-tolilmetilidrazina asimetrica.

Antrachinon-p-tolilidrazone.

O

N—NH(1)C_6H_4(4)CH_3

Ottenuto per azione del cloruro di p-tolildiazonio sull'antranolato potassico, come pure per azione della p-tolilidrazina sul dibromo antrone (in questo caso con scarso rendimento), cristallizzato prima dal cloroformio per aggiunta di alcool e quindi dal toluene forma dense pagliette di color rosso granato, fusibili a 173°.

Gr. 0.2300 di sostanza diedero cc. 17,2 di azoto (Ho=737,970, t = 17°) ossia gr. 0,019510. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{16}N_2O$, 8.97 ; Trovato, Azoto 8.92.

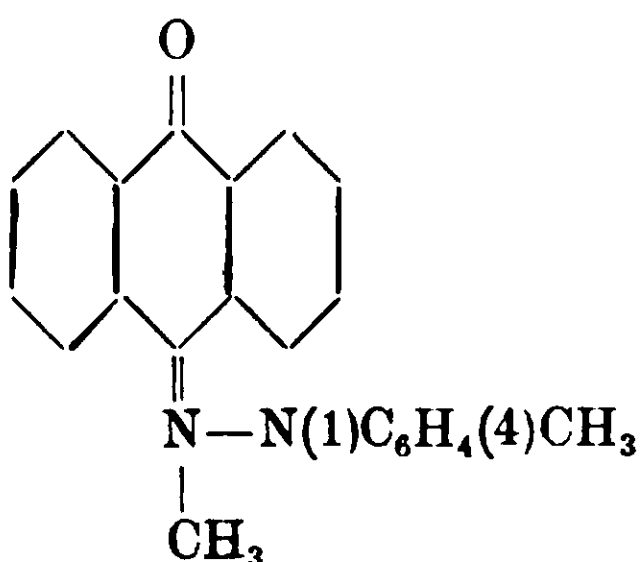
Poco solubile in alcool ed etere. si scioglie molto a caldo nel cloroformio, benzolo e toluene. L'acido solforico lo scioglie con colorazione azzurra intensa che passa rapidamente al rosso-vinoso. La soluzione eterea di acido nitrico (1.48) al 50 % fornisce immediatamente antrachinone e p–tolilidrazina o i suoi prodotti di ossidazione.

Antrachinon-metil-p-tolilidrazone

(Etere N-metilico dell'antrachinon-p-tolilidrazone)

O

$N-N(1)C_6H_4(4)CH_3$

CH_3

Ottenuto per azione del solfato di metile in eccesso sulla soluzione del p-tolilidrazone in idrato sodico al 30 % (coll'aggiunta di alcuni cc. di alcool) cristallizza dall'alcool assoluto in dense fogliette di color rosso vivo, fusibili a 179°.

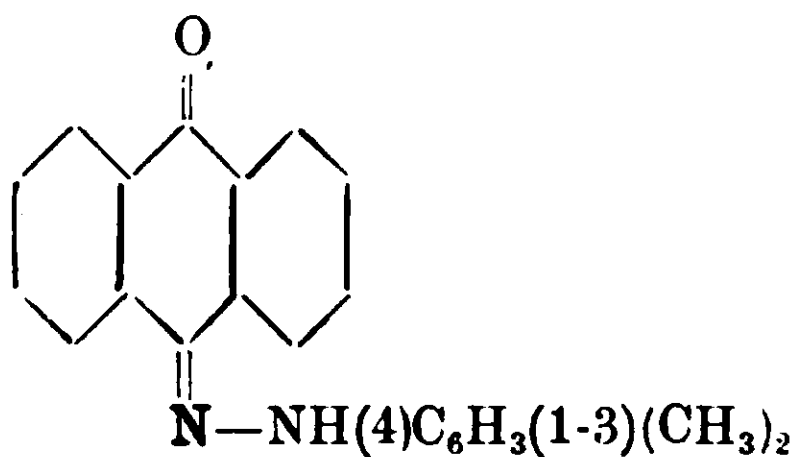
Gr. 0,1209 di sostanza fornirono cc. 9.5 di azoto (Ho=737.014, t=25°), ossia gr. 0,010389. Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$, 8.58; Trovato. Azoto, 8,59.

Discretamente solubile, specialmente a caldo nell'alcool, abbondantemente nei comuni solventi organici, si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione verde smeraldo che passa rapidamente al giallo. La soluzione eterea di acido nitrico impiegata nella solita concentrazione e colle precauzioni necessarie lo scinde in antrachinone e metil–p-tolilidrazina (nitrato).

Antrachinon–as–m–xililidrazone

O

$N-NH(4)C_6H_3(1\text{-}3)(CH_3)_2$

Ottenuto per azione del cloruro di as-m-xilildiazonio sull'antranolato potassico, forma sottili fogliette di color rosso arancio, fusibili a 170°-171°.

I. Gr. 0,1612 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto (Ho=729,984 t=17°) ossia gr. 0,013462.

II. Gr. 0.1682 di sostanza fornirono cc. 12.7 diazoto (Ho=731,984 t=17°) ossia gr. 0.014327.

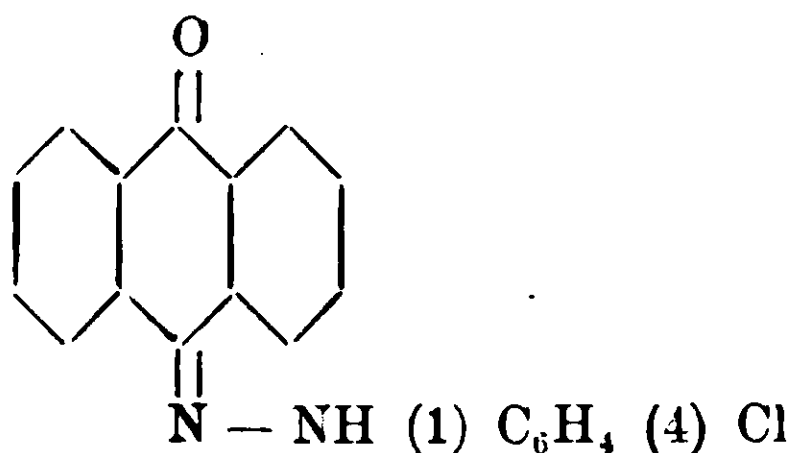
Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{22}H_{18}N_2O$
	I	II	
Azoto	8,35	8.51	8,58

Poco solubile in alcool ed in etere, si scioglie facilmente in cloroformio, toluene e benzolo. In acido solforico concentrato è solubile con colorazione azzurra, che passa tosto al rosso vinoso. Coll'acido nitrico sciolto in etere si comporta come gli idrazoni precedenti.

Antrachinon-p-clorofenilidrazone

O

$N - NH\ (1)\ C_6H_4\ (4)\ Cl$

Si ha dal toluene in aghi prismatici, gialli, fusibili a 201–202°.

I. Gr. 0,2083 di sostanza diedero cc. 16 di azoto ($H_0 = 733,917$, $t = 26°$) ossia gr. 0,017343.

II. Gr. 0,3125 di sostanza fornirono gr. 0,1380 di cloruro di argento, contenenti gr. 0,034138 di cloro.

Cioè su cento parti :

	Trovato		Calcolato per $C_{20}H_{13}N_2OCl$
	I	II	
Azoto	8,32	—	8,42
Cloro	—	10,92	10,67

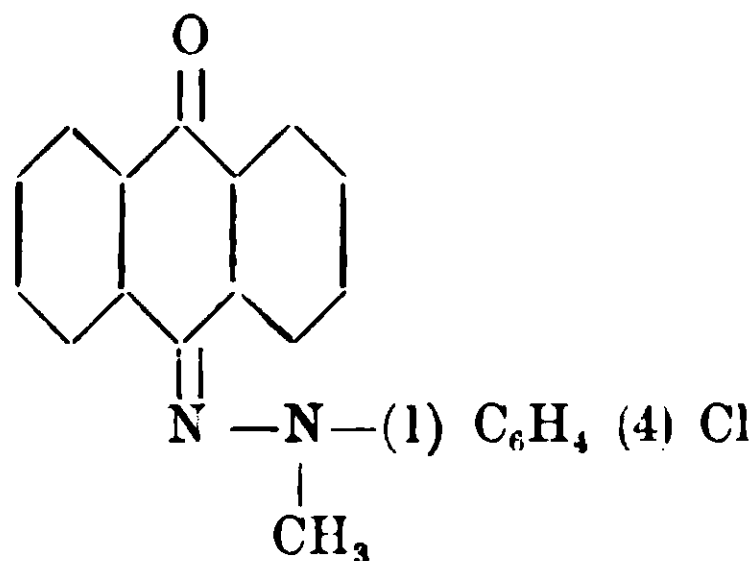
Possiede presso a poco le costanti di solubilità e le proprietà degli antrachinonidrazoni precedentemente descritti.

Antrachinon-metil-p-clorofenilidrazone

(Etere N-metilico dell'antrachinon-p.clorofenilidrazone)

O

$N - N - (1)\ C_6H_4\ (4)\ Cl$

CH_3

Ottenuto collo stesso metodo degli N-metileteri precedenti, cristallizza dall'alcool assoluto in fogliette lucenti a riflesso verde metallico, fusibili a 203°. La polvere è di color rosso-scarlatto.

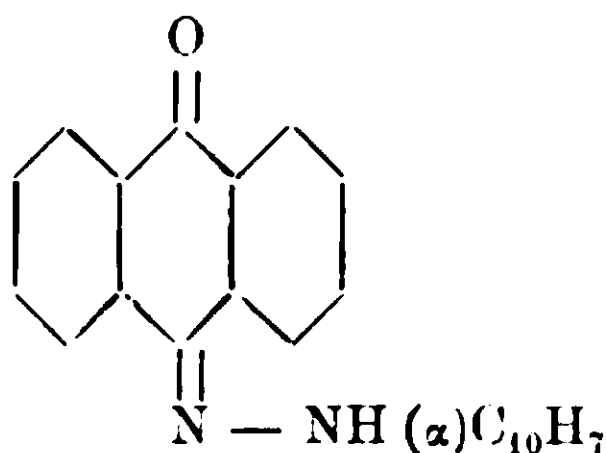
Gr. 0,1892 di sostanza fornirono cc. 14,2 di azoto ($H_0 = 733,917$, $t = 26^0$), ossia gr. 0,015392.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{15}N_2OCl$: Azoto 8,08; Trovato: Azoto 8,13.

Discretamente solubile nei solventi organici comunemente impiegati, si scioglie con colorazione verde bluastra, che passa tosto al giallo, nell'acido solforico concentrato.

Antrachinon-α-naftilidrazone

O
||
(formula di struttura: nucleo antrachinonico)
||
N — NH (α)$C_{10}H_7$

Si separa dall'alcool assoluto in aghi prismatici di color rosso granato cupo, a riflessi metallici verdi, fusibili a 155°. La polvere è di color rosso-granato. Dal toluene si ottiene in fogliette di color rosso-granato.

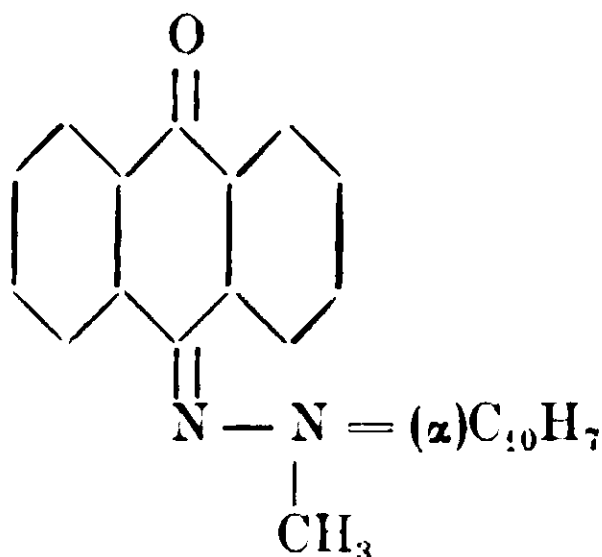
Gr. 0,1382 di sostanza fornirono cc. 10 di azoto ($H_0 = 735,134$, $t = 24^0$) ossia gr. 0,010958).

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{24}H_{16}N_2O$: Azoto 8,04; Trovato: Azoto 7,92.

Presenta le solubilità ed il comportamento dei precedenti.

Antrachinon-metil-αnaftilidrazone

O
||
(formula di struttura: nucleo antrachinonico)
||
N — N = (α)$C_{10}H_7$
|
CH_3

Cristallizzato dall'alcol assoluto forma cristalli prismatici, ben sviluppati, di color rosso granato, fusibili a 158-160° con rammollimento anteriore di qualche grado.

Gr. 0,1055 di sostanza fornirono cc. 7,5 di azoto (H_0 = 735,134, t = 24°) ossia gr. 0,008218.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{25}H_{18}N_2O$: Azoto 7,73; Trovato: Azoto 7,78.

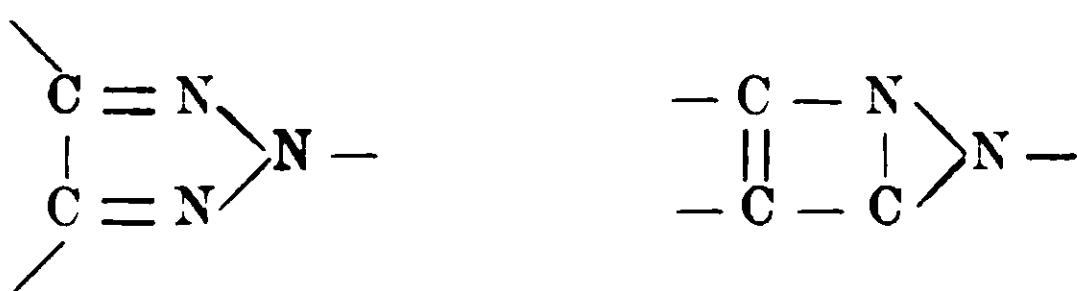
Si scioglie facilmente nell'alcool, nell'etere e negli altri solventi organici. Coll'acido nitrico sciolto in etere dà istantaneamente antrachinone.

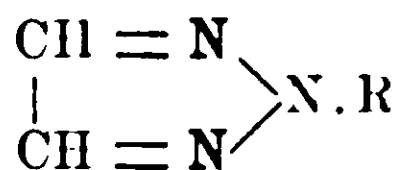
Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Su due nuovi n-aril-naftilentriazoli [1].

Nota di F. ELTER.

E' noto che dagli o-aminoazocomposti, per azione degli ossidanti [2] o del cloruro di tionile [3] si ottengono dei composti eterociclici contenenti probabilmente un anello a cinque termini, costituito da tre atomi di azoto e due di carbonio, di struttura non ben definita, che si può rappresentare con uno dei seguenti schemi:

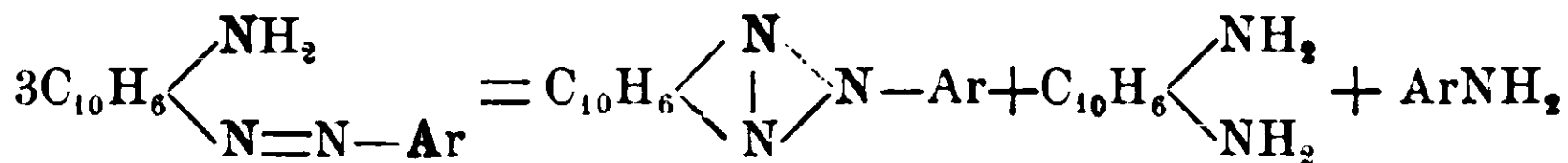
```
\                          
 C = N\              — C — N\
 |     >N —            ||   |  >N —
 C = N/              — C — C/
/
```

Questi composti vennero dapprima chiamati « pseudoazimidi » e si debbono considerare quali derivati dei cosidetti osotriazoli (pirro [α α₁] diazoli)

```
CH = N\
|      >N.R
CH = N/
```

[1] L'azione del calore sugli o-aminoazocomposti offre un ottimo metodo generale di preparaz. dei triazoli del tipo Ar''<(N)(|)(N)>N-Ar' o Ar<(N)(|)(N)>N—Ar' (benzo- e nafto-osotriazoli [pirro α, α₁ diazoli]) e ciò risulta confermato dopo quello di Ferreri, dal lavoro presente. G. Charrier.

[2] Zincke, B. *18*, 3136 (1885).

[3] Michaelis, Erdmann, B. *28*, 2192 (1895).

Tali composti si ottengono nel modo più semplice per azione del calore sugli o-aminoazocomposti [1], che reagiscono secondo l'equazione generale seguente:

$$3C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\\N{=}N{-}Ar\end{matrix}\right. = C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N{-}Ar + C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + ArNH_2$$

formando cioè un triazolo, una o-diamina ed un'amina primaria.

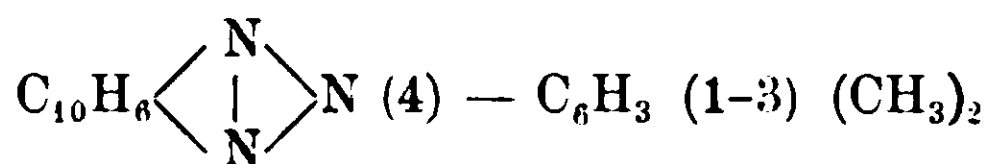
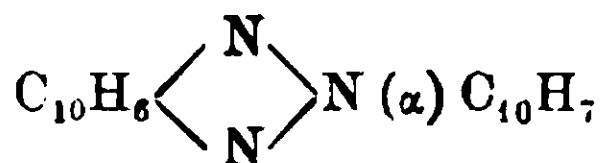
Tale reazione risulta di applicazione sempre più generale e potei infatti applicarla facilmente alla preparazione di due nuovi termini della serie, partendo dalla as-m-xililazoβnaftilamina e dalla α-naftil-azo-β-naftilamina.

Queste due azonaftilamine si scindono per azione del calore in o-naftilendiamina e rispettivamente in as-m-xilidina e α-naftilamina, dando origine in quantità press'a poco teorica ed in condizioni di facile purificazione ai due triazoli seguenti:

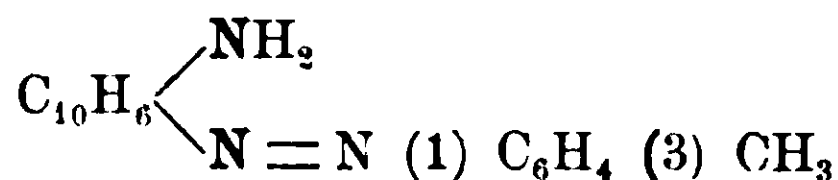
$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N\ (4) - C_6H_3\ (1\text{-}3)\ (CH_3)_2$$

n-as-m-xilil-naftilentriazolo

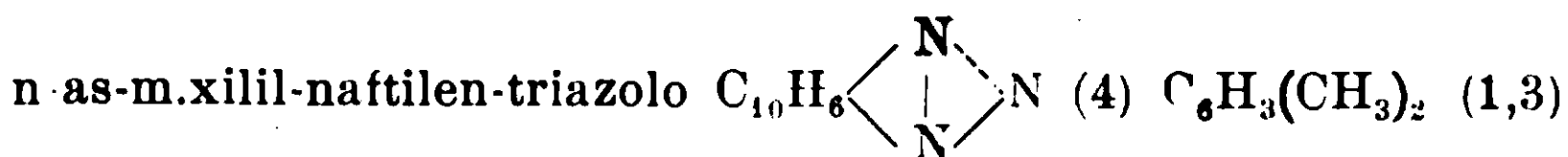
e

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\ \\N\end{matrix}\right\rangle N\ (\alpha)\ C_{10}H_7$$

n-α-naftil-naftilentriazolo

Per azione del cloruro di m.tolildiazonio sulla β-naftilamina preparai analogamente ai derivati della as-m-xilidina e della α-naftilamina, la m-tolilazo-β-naftilamina

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}NH_2\\N = N\ (1)\ C_6H_4\ (3)\ CH_3\end{matrix}\right.$$

coll'intenzione di ottenere da essa il triazolo corrispondente.

Potei convincermi che la reazione procede in modo perfettamente analogo, ma per mancanza di sostanza e di tempo non potei isolare. allo stato di purezza, il triazolo e determinarne le costanti fisiche corrispondenti.

n-as-m.xilil-naftilen-triazolo $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle N\ (4)\ C_6H_3(CH_3)_2\ (1,3)$

[1] Charrier G., *40,* II, 132 (1910).
Ferreri G.. *43*, II, 230 (1913).

Ottenni questo triazolo scaldando verso 300° la as-m-xililazo.β. naftilamina, che preparai per azione del cloruro di as-m-xilildiazonio sulla β-naftilamina.

Cristallizzata successivamente da cloroformio e da alcool, si ottiene la as-m-xililazo.β naftilamina, costituita da laminette larghe e lucenti, di color rosso chiaro, fusibili a 126°.

Gr. 0,1510 di sostanza diedero cc. 20,3 di azoto ($H_0 = 729,587$, $t = 15°$) ossia gr. 0,022895.

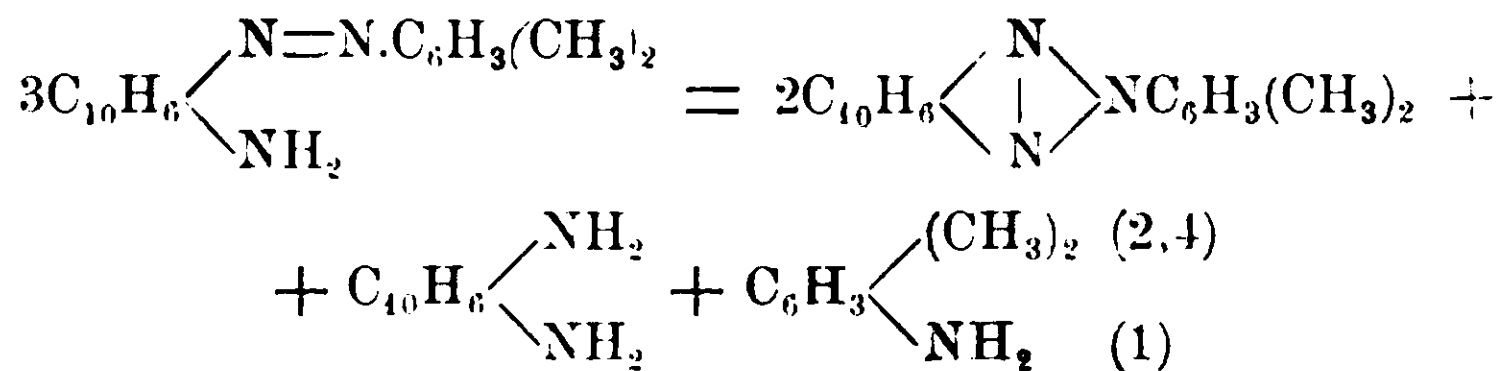
Calcolato per $C_{18}H_{17}N_3$: Azoto 15,27 ; Trovato: Azoto 15,22.

Discretamente solubile in alcool, specialmente a caldo, si scioglie molto nel cloroformio e nel benzolo, assai meno nella ligroina e negli eteri di petrolio.

In acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione rosso-vinosa.

Per azione del calore la as-m-xililazo-β-naftilamina si decompone nel modo seguente:

$$3C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N{=}N.C_6H_3(CH_3)_2\\NH_2\end{array}\right. = 2C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{c}N\\|\\N\end{array}\right\rangle NC_6H_3(CH_3)_2 +$$

$$+ C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}NH_2\\NH_2\end{array}\right. + C_6H_3\left\langle\begin{array}{ll}(CH_3)_2 & (2,4)\\NH_2 & (1)\end{array}\right.$$

Questa reazione si può far avvenire in un pallone Erlenmeyer. Scaldando per qualche tempo la sostanza avviene una forte reazione durante la quale distilla la as-m-xilidina.

Restano nel pallone la o-naftilendiamina ed il triazolo, che si separano versando in alcool freddo la massa fusa ; la o-naftilendiamina si scioglie, mentre rimane indisciolto il triazolo.

L'as-m-xilil-naftilen-triazolo ottenuto così era colorato in bruno. Esso venne ripetutamente cristallizzato dall'alcool con aggiunta di carbone animale; dopo quattro cristallizzazioni era perfettemente incoloro con punto di fusione costante a 85°.

Questo triazolo si presenta in masse costituite da fogliette bianche leggere e lucenti : i cristalli sono laminari ed allungati e durante la cristallizzazioue si dispongono a rosette. E' solubile in alcool.

La soluzione in alcool presenta una forte fluorescenza violetta, dovuta probabilmente a piccole tracce d'impurezze. E' solubile a

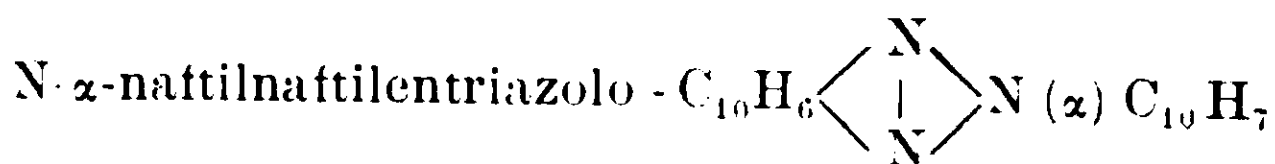
caldo in etere di petrolio e ligroina; si scioglie a freddo in acido solforico concentrato con colorazione giallo verde.

I. gr. 0,2606 di sostanza fornirono gr. 0,7546 di anidride carbonica e gr. 0,1388 di acqua.

II. gr. 0,0846 di sostanza diedero cc. 11,5 di azoto ($H_0 = 728,587$, $t = 15^0$) ossia gr. 0,0129805.

Cioè su cento parti:

	trovato I.	trovato II	calcolato per $C_{18}H_{15}N_3$
Carbonio	78,97	—	79,13
Idrogeno	5,91	—	5,49
Azoto	—	15,34	15,38

$$N\text{-}\alpha\text{-naftilnaftilentriazolo} - C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle N\ (\alpha)\ C_{10}H_7$$

Ottenni questo composto scaldando verso 300° la α-naftilazo β-naftilamina, che avevo preparata per azione del cloruro di α-naftildiazonio sulla β-naftilamina in soluzione alcoolica.

Questa azonaftilamina è costituita da aghetti, che, visti per incidenza, presentano un colore verde metallico, per trasparenza invece hanno una colorazione rosso vinosa.

Il prodotto, cristallizzato successivamente dal cloroformio e dall'alcool, possedeva il punto di fusione costante a 154°.

gr. 0,1506 di sostanza diedero cc. 18,8 di azoto ($H_0 = 733,340$, $t = 16^0$) ossia gr. 0,021279.

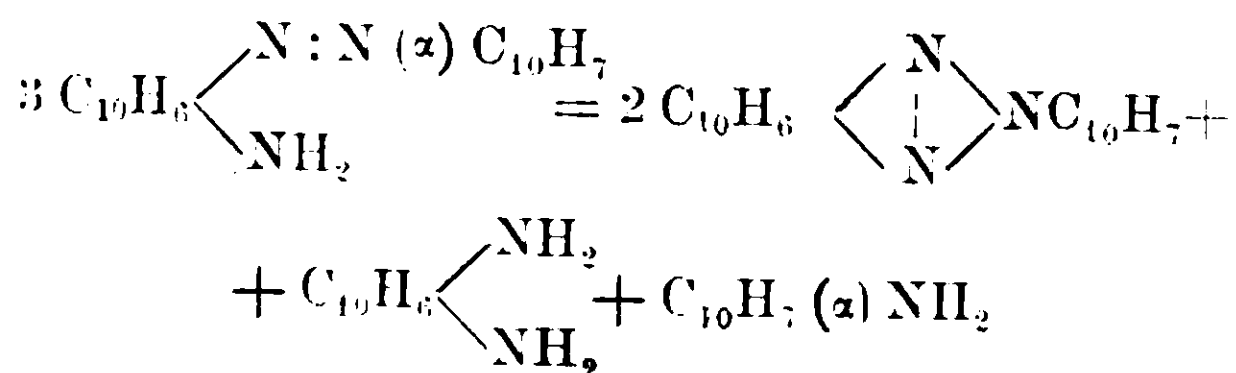
Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{15}N_3$; azoto: 14.14; trovato; azoto 14,13.

Molto solubile in cloroformio ed in alcool a caldo, poco in etere di petrolio ed in ligroina. In acido solforico concentrato si scioglie con intensa colorazione rosso-vinosa.

Analogamente alla as-m-αxililazo-βnaftilamina, la αnaftilazo β-naftilamina si scompone per azione del calore secondo l'equazione seguente:

$$3\,C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N : N\ (\alpha)\ C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{matrix} = 2\,C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle NC_{10}H_7 +$$

$$+ C_{10}H_6 \langle \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + C_{10}H_7\ (\alpha)\ NH_2$$

L'n. α.naftilnaftilentriazolo greggio ottenuto era intensamente colorato in bruno ed in parte resinificato. Potei purificarlo estraendo dapprima le resine con alcool, poi cristallizzando successivamente dall'alcool, dall'acido acetico e poi di nuovo ripetutamente dall'alcool, sempre con carbone animale. Ottenni alla fine un prodotto bianchissimo, cristallizzato in aghetti corti e sottili, fondenti a 163°.

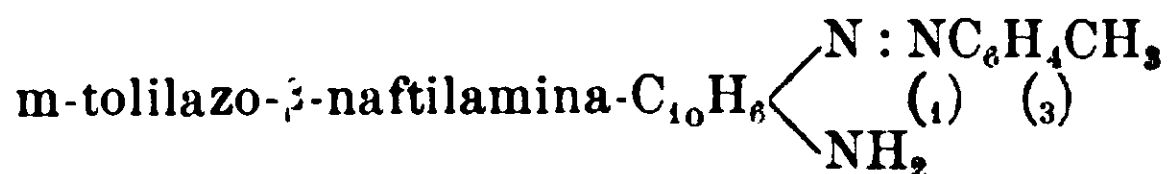
I. gr. 0,2052 di sostanza diedero gr. 0,6152 di anidride carbonica e gr. 0.0910 di acqua.

II. gr. 0,1728 di sostanza diedero cc. 21.6 di azoto (Ho = 735,097, t = 18°) ossia gr. 0,024301.

Cioè su cento parti:

	trovato I	trovato II	calcolato per $C_{20}H_{13}N_3$
Carbonio	81.76	—	81,35
Idrogeno	4,92	—	4,40
Azoto	—	14,06	14,24

Molto solubile a caldo in acido acetico; molto meno in alcool ed in etere di petrolio. Come nel caso precedente, anche per questo composto la soluzione alcoolica presenta una fluorescenza violetta. In acido solforico concentrato si scioglie a freddo con colorazione giallastra.

$$\text{m-tolilazo-}\beta\text{-naftilamina-}C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}N:NC_6H_4CH_3 \\ \quad (1)\ (3) \\ NH_2\end{array}\right.$$

Ottenni questo composto per azione del cloruro di m-tolildiazonio sulla β-naftilamina in soluzione alcoolica.

Potei ottenere il composto cristallizzato per svaporamento della sua soluzione in etere di petrolio.

Per una successiva cristallizzazione dall'alcool ottenni una polvere colorata in rosso ranciato, fondente a 89°. La cristallizzazione dall'alcool mi è riuscita molto difficile, perchè il composto ha poca tendenza a separarsi allo stato cristallino.

gr. 0,1300 diedero cc. 17,9 di azoto (Ho = 729,086 — t = 17°) ossia gr. 0,0203041.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{17}H_{15}N_3$: Azoto 16,09; Trovato: Azoto 15,61.

Solubile in cloroformio, meno in alcool ed in etere di petrolio Sciolto in acido solforico concentrato dà una colorazione rosso-vinosa.

Torino — Istituto chimico della R, Università.

Considerazioni sulla legge di Dulong e Petit

Nota di STEFANO PAGLIANI.

(Giunta il 20 luglio 1915).

La costante approssimativa caratteristica della legge dei calori atomici degli elementi solidi, di Dulong e Petit, ha acquistato nelle moderne teorie sulla costituzione e sulle proprietà della materia una importanza generale.

Nella teoria cinetica del calore specifico di Maxwell e Boltzmann si stabilisce come base un'espressione del calore specifico in funzione della detta costante nel modo seguente. Se indichiamo con m la massa di ciascuna delle particelle, costituenti un corpo, che possono essere molecole, atomi od anche elettroni, con E l'energia cinetica media di esse, quando il corpo è alla temperatura T, il calore specifico vien dato da $c=\frac{1}{Jm}\frac{dE}{dT}$ in cui J è l'equivalente meccanico della caloria. Si trascura, ciò che per i solidi si può fare con molta approssimazione, il lavoro della dilatazione termica, e quindi c sarebbe il calore specifico a volume costante, che per i solidi differisce appena da quello a pressione costante. Si ammette che per tali corpi le variazioni di c, presentate entro limiti abbastanza larghi di temperatura, siano pure trascurabili, e che quindi entro questi limiti c sia indipendente da T, e così pure $\frac{dE}{dT}$, per cui si da a $\frac{E}{T}$ un valore costante uguale a $^1/_2$ R s, in cui R è la costante dei gas perfetti ($8{,}32\times10^7$ erg/grado) ed s un numero, che rappresenta il calore atomico in quell'intervallo di temperatura, entro il quale si ammette invariabile il valore di c. Ne risultano quindi le espressioni:

$$c=\frac{1}{2}\frac{R}{Jm} \quad (1 \qquad E=\frac{1}{2}RsT \quad (2$$

D'altra parte nella teoria della costituzione molecolare dei metalli, o teoria elettronica. si ammette che l'energia cinetica media di una particella sia espressa da αT, in cui la costante universale α è data dalla relazione

$$\alpha=\frac{3}{2}\frac{R}{N}$$

essendo N la costante di Avogadro, ossia il numero di particelle per

molecola-grammo. Quindi paragonando le due espressioni dell'energia cinetica media risulta:

$$\frac{1}{2}Rs = \frac{3}{2}\frac{R}{N}$$

donde $s=\frac{3}{N}$, e, per una molecola-grammo, $s=3$

Quindi l'identità fra i due coefficienti della temperatura di quelle due espressioni sussiste solo per quei corpi e per quelli intervalli di temperatura, per i quali il calore atomico s=3. Ora questo si verifica approssimativamente per i gas monoatomici per grandi intervalli di temperatura, per l'argo a tutte le temperature; e diffatti l'espressione dell'energia cinetica media delle particelle è fondata, nella teoria elettronica, sull'ipotesi che la detta energia sia uguale a quella di una molecola di gas monoatomico. Però per i metalli il valore del calore atomico varia notevolmente col variare della temperatura, come dimostra l'esperienza. Tende ad annullarsi allo zero assoluto, cresce rapidamente colla temperatura fino a raggiungere il valore di Dulong e Petit, circa 6, ad una temperatura, che non è la stessa per tutti i metalli, e quindi continua ad aumentare fino alla temperatura di fusione.

E' noto che per arrivare al numero di Dulong e Petit nella meccanica molecolare dei solidi, oltre all'energia cinetica, la quale per atomo-grammo sarebbe espressa da 3/2 R T, si considera anche una energia potenziale, uguale alla cinetica, per cui la totale energia sarebbe 3 R T ed il calore atomico 3 R=5,955, quando R sia espresso in calorie grado. Però la rapida diminuzione del calore atomico al diminuire della temperatura fino a ridursi a zero, dimostra che la meccanica molecolare è insufficiente a prevedere con esattezza i valori dei calori specifici dei solidi, almeno alle basse temperature.

Nella tabella seguente si mettono a confronto i valori del calore atomico a diverse temperature assolute per tutti gli elementi, per i quali si hanno i dati sperimentali occorrènti. Nella 3ª colonna sono indicate per pochi elementi le temperature alle quali il calore atomico si trovò uguale a 3; nella 4ª le temperature alle quali si trovò C=6; nella 6ª i valori di C trovati alla temperatura di fusione, che è indicata nella 5ª colonna. In detta tabella gli elementi sono ordinati in gruppi secondo la classificazione di Mendelejeff, colle modificazioni di Brauner, e nell'ordine crescente dei coefficenti atomici.

perchè riescano tosto evidenti le conseguenze, che si trarranno in seguito. Per alcuni elementi le temperature corrispondenti, a C=6, furono calcolate colla approssimazione concessa dai dati sperimentali disponibili.

	m	T_1 C=3	T_2 C=6	Tf	C a Tf	
Li .	6,94	—	—	453	7,0	Kleiner (1)
Na .	23,0	—	—	371	7,6	Bernini (2)
K .	39,1	—	—	335	7,8	Bernini (2)
Mg .	24,32	72°	331	—	—	Nernst e Schwers (3)
Zn .	65,37	60°	286	688	8,4	Nernst (4), Schimpff (5), Le Verrier.
Cd .	112,4	—	193	594	7,0	Deuss, (6) Naccari.
Hg .	200,6	28°	128	234	8,0	Politzer (7).
Al .	27	96°	362	898	8,3	Nernst, Bernini, Boutschew
Tl .	204	24°	167	563	—	Nernst e Schwers, (3) Russell
C	12	448 412	1169° 1250	(5,45) (5,82)	diamante grafite	Weber.
Sn .	119	—	210	506	—	Schimpff (5).
Pb .	207,1	23°	163	598	7,4	Nernst, Naccari.
Sb .	120,2	—	300°	905	—	Schimpff (5).
Bi .	208	—	256°	540	—	Giebe.
S .	32,07	93°	311	388	6,5	Nernst, Koref (8)
Cr .	52,0	—	433	1788	—	Adler.
J .	126,96	—	187	386	7,0	Koref (8).
Fe .	55,84	—	283	1803	—	Behn.
Ni .	58,68	—	269	1724	—	Schimpff (5).
Co .	58,97	—	310	1763	—	Schimpff (5).
Cu .	63,57	80	380	1358	—	Nernst, Schimpff (5).
Pd .	106,7	—	263	1773	—	Behn.
Ag .	107,88	53	273	1235	—	Nernst.
Pt .	195,2	—	278	2052	9,2	Schlett, Tilden
Au .	197,2	—	287	1335	7,1	Schimpff, (5) Violle.

Dalla considerazione dei valori della precedente tabella risulta subito evidente esistere, come per altre grandezze, una relazione periodica fra le temperature, alle quali gli elementi hanno ugual calore atomico, ed i loro coefficienti atomici, che rappresentano i rapporti fra i pesi atomici. Per gli elementi costituenti uno stesso gruppo

del sistema periodico, le temperature alle quali il calore atomico di essi è uguale a 3 oppure a 6, hanno valori decrescenti col crescere dei coefficienti atomici. Anche qui, come in altri casi, si devono classificare a parte i metalli dai metalloidi.

Siccome per il teorema di Nernst i calori atomici tendono verso il valore zero allo zero assoluto, ne risulterebbe che lo stesso decremento dal valore 6 al valore 0 del calore atomico dovrebbe avvenire per una diminuzione di temperatura uguale alla temperatura stessa, alla quale si verifica la legge di Dulong e Petit, e quindi più rapidamente per i corpi a coefficiente atomico maggiore. Ciò sarebbe conforme a realtà se la variazione del calore atomico fosse proporzionale a quella della temperatura. Invece l'esperienza dimostra che a basse temperature il decremento del calore atomico si fa relativamente più rapido; e dallo specchietto seguente risulta che agli elementi, a coefficiente atomico minore, corrisponde un più rapido decremento del calore atomico a bassa temperatura. Nella 3ª colonna sono indicati i valori del calore atomico di alcuni elementi alla stessa temperatura di 35° assoluti, dedotti dai risultati sperimentali, dovuti al Nernst e suoi allievi.

	m	C a 35°	$\nu \times 10^{12}$	θ	
Mg	24,32	0,661	(5,4)	—	
Al	27,1	0,340	7,3	402°	
Cu	63,57	0,604	6,1	320°	
Zn	65,37	1,354	3;5	233°	
Ag	107,88	1,597	3,7	215°	
Hg	200,6	4,233	1,0	61°	
Tl	204	4,080	1,5	—	
Pb	207,1	4,204	1,4	95°	
C	12	0	(27,3)	—	diamante
C	12	0,704	(22,6)	—	grafite
Si	28	0,173	—	—	
S	32,07	1,309	2,8	—	
J	126,96	4,083	1,1	—	

Al suenunciato risultato si può anche arrivare partendo dalla nota espressione del calore atomico, a cui è giunto Einstein, (9) applicando la teoria di Plank sull'irradiamento termico:

$$\frac{dW}{dT} = 3R \frac{e^{\frac{\beta\nu}{T}} \left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2}$$

in cui entra la frequenza del moto oscillatorio atomico, nella grandezza $\beta\nu$ in cui $\beta = \frac{h}{k}$, essendo *h* quanto di azione, uguale a $7{,}10 \times 10^{-28}$ *erg/sec*, e k costante di Boltzmann uguale a $1{,}47 \times 10^{-16}$ erg.

La costante k sarebbe la costante dei gas perfetti, riferita ad una vera molecola isolata, non alla molecola-grammo. per la quale $R = Nk$.

In questa sua espressione Einstein ci dà la spiegazione del fatto sperimentale della diminuzione del calore atomico al diminuire della temperatura, risultando da essa che questo si deve scostare tanto più rapidamente dal valore 3 R, cioè dalla legge di Dulong e Petit, col diminuire della temperatura, quanto maggiore sarà la frequenza, ció che è dimostrato dai valori indicati nella 4ª colonna dello specchietto precedente, che sono quelli da me calcolati mediante i valori dell'entropia alla temperatura di fusione ([10]), tranne per il magnesio ed il carbonio, per i quali sono quelli calcolati colla formola nota del Lindemann.

Risulta che i valori della frequenza diminuiscono in generale al crescere dei coefficienti atomici, specialmente per i corpi costituenti uno stesso gruppo del sistema periodico. Quindi anche dall' espressione di Einstein si può trarre quella stessa conseguenza, che il calore atomico di un corpo si scosterà tanto più rapidamente dalla legge di Dulong e Petit quanto minore sarà il suo coefficiente atomico.

Alla stessa regola generale si arriva pure per altra via. Alla prima espressione del calore atomico a volume costante di Einstein, Debye ([11]) propose di sostituirne un' altra, fondata sopra un concetto, che differisce da quello primitivo di Einstein in ciò che, invece di un unico numero di vibrazioni dell' atomo, si ammette tutto uno spettro di vibrazioni specifiche. che però è costituito da un numero finito di linee.

Nelle premesse della teoria del Debye entra una sola costante necessaria, la frequenza limite ν_m. Questa a sua volta entra nella definizione di una temperatura caratteristica θ, legata col calore specifico di ciascun corpo dalla legge seguente: se si considera la temperatura T come un multiplo della detta temperatura caratteristica θ, il calore specifico per tutti i corpi monoatomici è una funzione universale del rapporto T/θ. Quindi l'energia di un corpo si

ottiene moltiplicando il valore di Dulong e Petit per un fattore, che è una funzione universale del rapporto T/θ La temperatura caratteristica viene definita da Debye mediante l'espressione $\theta=\beta\nu_m$. Quanto più alta è θ, tanto più alta è la temperatura T, a cui i corpi cominciano a scostarsi dalla legge di Dulong e Petit.

Avendo io dimostrato in una seconda nota ([12]) esistere fra la frequenza limite ν_m di Debye e la frequenza unica ν di Einstein la relazione approssimata $\nu_m=\frac{4}{3}\nu$, quella conseguenza, a cui arriva Debye, coincide con quella a cui siamo arrivati dalla espressione di Einstein, e che abbiamo visto confermata dai risultati sperimentali. La stessa conferma abbiamo per la temperatura θ, come risulta dai valori di essa, calcolati da S. Ratnowsky ([13]), e scritti nell'ultima colonna dello specchietto precedente. Vediamo come questi valori di θ per i metalli considerati sono inferiori a quelli della temperatura, alla quale si verifica esattamente la legge di Dulong e Petit, quantunque qualcuno vi si avvicini.

Ad altri risultamenti interessanti possiamo ancora arrivare. Così dalla 2) si deduce che i valori dell'energia cinetica molecolare media di corpi diversi alle temperature, alle quali essi hanno la stesso calore atomico, stanno fra loro come le temperature stesse. Quindi si può dedurre anzitutto la conseguenza che a quelle temperature ai corpi di maggior coefficiente atomico corrispondono valori minori dell'energia molecolare media.

In secondo luogo per uno stesso corpo fra i valori di detta energia a due temperature T e T', a cui corrispondono valori diversi del calore atomico, abbiamo la relazione $\frac{E}{E'}=\frac{sT}{s'T'}$ e nel caso particolare di $s=3$, e $s'=6$ si ha: $\frac{E}{E'}=\frac{T}{2T'}$. Calcolando questo ultimo rapporto per quei pochi corpi, per i quali si hanno i dati occorrenti, si ottengono i seguenti valori:

Mg	0,108	Ag	0,097	S	0,149
Zn	0,105	Tl	0,071		
Hg	0,109	Pb	0,070		
Cu	0,105	Al	0,132		

Pare che esistano delle relazioni fra talune proprietà degli elementi e questo rapporto, che misura la residua energia molecolare nel passaggio di un solido dalla temperatura, alla quale essa sarebbe eguale a quella di una molecola di un gas poliatomico, a quella a

cui è uguale a quella di un gas monoatomico. Difatti per quattro elementi, che in gran numero di composti si comportano tutti come nettamente bivalenti, cioè con tendenza ad unirsi a due atomi monovalenti, quel rapporto ha un valore pressochè costante, per quanto differenti siano i coefficienti atomici: in media 0,107. Per cui si può calcolare per il Cadmio, che appartiene certamente a quel gruppo di elementi, la temperatura per la quale C=3, da quella C=6, e si trova T=41°, temperatura che sta molto bene in ordine colle altre di quel gruppo, per ciò che riguarda la relazione fra esse ed i coefficienti atomici. Alla temperatura di -232° il calore specifico del cadmio sarebbe dunque uguale a 0,0266. Per l'argento, che è nettamente monovalente, il valore di quel rapporto sta poco al di sotto di quello dei metalli Hg e Cu, che in taluni composti si comportano monovalenti, od almeno con tendenza a legarsi fra loro atomo ad atomo in una stessa molecola di composto. Esso è poi intermedio fra quello dei metalli bivalenti e quello del Tallio, che in molti composti è monovalente, in altri trivalente. Questo poi entra col Piombo talora bivalente, talora tetravalente, a formare il terzo grande periodo della classificazione di Mendelejeff, ed ha pressochè ugual coefficiente atomico ed uguale quel rapporto. All'alluminio, nettamente trivalente in tutti i suoi composti, corrisponde un valore di quel rapporto maggiore che per i metalli bivalenti. Al solfo, ora bivalente, ora esavalente, e la cui molecola può essere molto complessa, corrisponde un rapporto ancora maggiore.

Ho voluto soltanto accennare a dette relazioni, poichè la scarsezza dei dati, di cui si dispone, non permette di trarre alcuna conseguenza di indole generale.

Come si vede dai dati, riferiti nella tabella, le temperature assolute alle quali, per i 22 elementi considerati, si verifica la legge di Dulong e Petit, astrazion fatta dal carbonio, variano fra 128° e 433°, entro un intervallo di circa 300°, cioè fra -145° e 160° C. Stanno in generale notevolmente al di sotto delle temperature di fusione, tranne per qualche elemento come lo zolfo. Alla temperatura di fusione, anche nel caso in cui questa sia bassa, come per il mercurio, il calore atomico raggiunge sempre almeno il valore 7, e per il platino arriva a 9,2.

Non è quindi del tutto conforme alla realtà l'ammettere che alla temperatura ordinaria si verifichi per la maggior parte degli ele-

menti solidi la legge di Dulong e Petit, ma meno approssimata ancora è l'ipotesi fatta da Lindemann [14], che essa si verifichi abbabastanza esattamente alla temperatura di fusione, per dedurne la nota sua espressione della frequenza di oscillazione in funzione della temperatura di fusione, del volume e della massa atomica. Quindi si spiegano talune divergenze fra i valori, calcolati con detta formola, e quelli ottenuti colle misure ottiche.

Osserviamo inoltre che le temperature, alle quali il calore atomico è uguale a quello teorico dei gas monoatomici, almeno per i metalli considerati, risultano tutte più di 200° al disotto della temperatura ordinaria. Si vede quindi come il concetto, su cui è fondata la teoria elettronica dei metalli, è più conforme alla realtà alle basse temperature che alla ordinaria. D'altronde la misura diretta dell'energia degli elettroni liberi in un solido, fatta da Richardson e Brown [15], ha dato che essa è uguale a quella della molecola di un gas monoatomico; mentre le esperienze di Kammerlingh Onnes, Dewar ed altri hanno condotto a grandi valori della conducibilità elettrica dei metalli a basse temperature.

Questo risultato sperimentale sarebbe in aperta contraddizione coll'ipotesi che il numero degli elettroni vada diminuendo a bassa temperatura fino ad annullarsi allo zero assoluto ipotesi, che sarebbe conseguenza dell'altra che gli elettroni apportino dell'energia cinetica all'atomo solido, per poter spiegare come l'energia cinetica di questo si annulli allo zero assoluto, come dimostrerebbe l'annullarsi dei calori specifici dei solidi [16]. Ma d'altra parte le leggi della dispersione conducono alla conseguenza, contraria alla meccanica statistica, che gli elettroni liberi non apportano alcun contributo al calore specifico [17]. Invece la energia cinetica degli elettroni ha importanza nella conducibilità termica, come l'ha nella elettrica; ed anzi, non ammettendo l'annullarsi del numero degli elettroni allo zero assoluto, si spiegherebbe la grande conducibilità elettrica presentata da taluni metalli a bassa temperatura.

Da quanto esposto risulta che la legge di Dulong e Petit si verifica esattamente, si può dire, ad una sola temperatura, diversa per i diversi corpi, ed i cui valori presentano una relazione periodica coi coefficenti atomici. Il calore atomico varia continuamente dallo zero assoluto fino alla temperatura di fusione. Questa variazione è notevole alle basse temperature, mentre lo è molto meno alle tem-

perature superiori a quella, a cui si verifica la detta legge. Però non si può nemmeno dire con esattezza che sia una legge limite, rappresentante l'assintoto comune alle curve relative dei diversi elementi. Si sa del resto che le teorie, che sono fondate sulla supposizione dell'esattezza di tale legge, sono infirmate; e difatti, per mettere d'accordo tali teorie coi fatti sperimentali, si sono dovute fare delle ipotesi alquanto arbitrarie, quali sono quelle che servono alle rappresentazioni puramente meccaniche della materia e quelle su cui è fondato il teorema dell'equipartizione dell'energia.

La teoria di M. Planck, fondata sulla applicazione dell'ipotesi dei quanti di energia, è bensì riuscita a conciliare in modo elegante le divergenze fra la teoria cinetica ed i fatti sperimentali, aggruppando in un edifizio teorico unico le leggi dell'irradiamento, quelle dei calori specifici ed altre. Però rimane sempre a risolversi il problema di comporre il profondo dissidio, attualmente ancora esistente fra la teoria atomistica dell'energia di Planck, la teoria dei calori specifici di Einstein da una parte, e la teorià elettronica dei metalli dall'altra.

Al raggiungimento di una tale soluzione pare si sia avviati colla nuova ipotesi di Rutherford sulla costituzione dell'atomo, secondo la quale questo sarebbe costituito da una parte centrale o nucleo, a cui è legata costantemente una carica elettrica, e da una parte periferica, formata da un numero di elettroni negativi, capace di neutralizzare la carica positiva del nucleo. Ora le ricerche del Rutherford stesso e di altri sulla diffrazione dei raggi X per l'urto cogli atomi materiali, e quelle di Moseley ([18]) sugli spettri di alta frequenza, avrebbero condotto ad un risultato molto interessante, che il numero di elettroni negativi contenuti in un atomo di un elemento, e quindi la carica positiva del nucleo, sarebbe espresso dal numero d'ordine occupato dall'elemento chimico in una successione, che si ottiene ordinando i vari elementi secondo il peso atomico crescente come nel tentativo di classificazione degli elementi di J. R. Rydberg ([19]). In termini più generali, il detto numero di elettroni negativi per i diversi elementi crescerebbe col crescere dei coefficienti atomici di essi.

Mi sembra interessante mettere in relazione con questo importante risultato altri da me ottenuti in alcuni studi ([20]), che qui brevemente riassumerò.

I valori dell'entropia dell'unità di massa dei corpi solidi alla temperatura di fusione, e quelli delle sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione, per i diversi elementi, tendono a diminuire col crescere dei coefficienti atomici; detta relazione si verifica esattamente per i termini dei singoli gruppi del sistema periodico, quando si classifichino separatamente i metalli dai metalloidi. E siccome il numero degli elettroni negativi per unità di massa diminuisce anche col crescere del coefficiente atomico, così risulta che i valori dell'entropia alla temperatura di fusione e delle sue variazioni tendono a variare nello stesso senso del numero di elettroni negativi per atomo per gli elementi di uno stesso gruppo del sistema periodico.

I valori della frequenza di oscillazione per i diversi corpi semplici solidi presentano rispetto ai coefficienti atomici lo stesso andamento periodico, che quelli dell'entropia. Quindi la frequenza di oscillazione tende a crescere col crescere del numero degli elettroni negativi e della carica positiva del nucleo dell'atomo per gli elementi di uno stesso gruppo.

Nella presente nota dimostro che i valori della temperatura alla quale ciascun elemento comincia a scostarsi dalla legge di Dulong e Petit, vanno per i diversi elementi decrescendo col crescere dei coefficienti atomici, e che in generale i valori della temperatura, alla quale gli elementi presentano lo stesso calore atomico, vanno diminuendo col crescere dei coefficienti stessi. Che infine, se a basse temperature, cioè per piccoli valori del calore specifico, quelli del calore atomico dei diversi elementi ad una stessa temperatura tendono a crescere col crescere dei coefficienti atomici, cioè col crescere del numero degli elettroni negativi, invece ciò non si verifica più ad altre temperature, p. es. a quelle vicine alla temperatura, a cui si verifica la legge di Dulong e Petit; anzi vediamo il calore atomico variare entro stretti limiti, fra 0 e 9, e per il piombo, con coefficiente atomico fra i più alti 207, raggiungere solo il valore massimo 7,4, mentre per il litio, con m=7, raggiunge appena il valore 7. Questi fatti confermano la conseguenza, dedotta dalle leggi della dispersione, e già sopra accennata, che gli elettroni liberi non apportano contributo al calore specifico.

Aggiungo infine che in una nota del 1912 ([19]) ho dimostrato che gli elementi metallici di conducibilitá termica. potere riflettente e

potere emissivo poco differenti, si riuniscono in gruppi di elementi, aventi in comune il limite di combinazione.

Dall' insieme di tutti i risultati sperimentali e teorici ricordati si dimostra sempre più evidente la influenza che sulle proprietà fisiche dei corpi ha la grandezza relativa della massa dei loro atomi, e la importanza del concetto di analogia degli elementi di Mendelejeff, riassunto nella uguaglianza del loro limite di combinazione.

Citazioni bibliografiche - Delle citazioni bibliografiche si riportano solo quelle che non si trovano nelle tabelle di Landolt e Boernstein.

(1) Arch. Genève 32, (1911).
(2) Nuovo Cimento V 10 (1905).
(3) Sitzungsber. Preuss. Akad., (1914).
(4) Ann. d. Phys. 36 (1911).
(5) Zeits. phys. Chomie 71 (1910).
(6) Viertjahr Naturf. Gesell. Zurich. 56 (1911).
(7) Zeits. Elektrochemie 17 (1911).
(8) Ann. d. Phys., 36 (1911).
(9) Ivi (4) 22 (1907); 36 (1911).
(10) Rend. R. Acc. Lincei XXIV (5) (1915) p. 839.
(11) Ann. d. Phys., 39 (1912).
(12) Rend. R. Acc. Lincei. Ivi p. 952.
(13) Ber. Deuts. Phys. Gesells. 1914.
(14) Berl. Btr. 12 (1910); Phys. Zeits. II (1910).
(15) Phil. Mag. XVI p. 353.
(16) J. H. Jeans — La Théorie cinétique de la chaleur specifique d'après Maxwell et Boltzmann — La Théorie du rayonnement et les Quanta — Rapports et discussions — Bruxelles 1911.
(17) A. Einstein — L'état actuel du probleme des chaleurs spécifiques — Ivi, Bruxelles 1911.
(18) Phil. Mag. 1913.
(19) Lunds Universitets Arskrift N. F. (2) IX — Journal de Chimie Physique XII n. 5 XXVIII 1914 — Phil. Mag. 1914.
(20) Sull'entropia nei corpi condensati e sue variazioni nei cambiamenti di stato di aggregazione. — Cimento VI. 10 1915.
Rend. R. Acc. Lincei XXIV, 1915, p. 835 e 948; Gazzetta Chim. Ital. XLV, Parte II, p. 60 e 59.
(21) Sulla conducibilità termica dei metalli e sue relazioni con altre proprietà di essi. — Nuovo Cimento VI, 4 1912.

Palermo, Scuola di Applicaione per gl'Ingegneri. Luglio 1915.

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

Acenaftenchinonarilidrazoni [1].

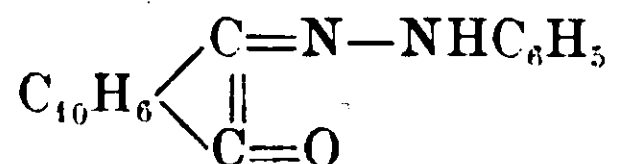
Nota di A. CRUTO.

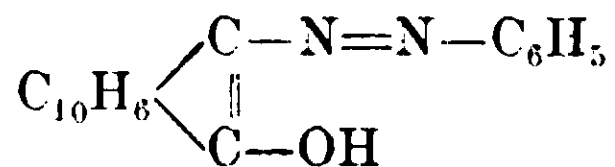
(Giunta il 29 Luglio 1915).

Graebe e Gfeller [2], facendo agire la fenilidrazina sull'acenaftenchinone, ottennero un monoidrazone ed un osazone; Auwers [3] operando in soluzione acetica. ottenne il fenilidrazone, fusibile a 178°, ed analogo a quello descritto da Graebe e Gfeller (p. f. 179°).

Mentre Auwers per azione diretta degli agenti di metilazione e di acilazione, non potè ottenere i derivati corrispondenti, preparò l'N-metiletere (as-metilfenilidrazone) e l'N-benzoilderivato (as-benzoilfenilidrazone) per azione delle as-metil- e benzoilfenilidrazine sull'acenaftenchinone.

Io non ho potuto ottenere direttamente per benzoilazione l'N-benzoilderivato, ma sono riuscito a preparare direttamente, per azione del solfato di metile, l'N-metiletere, identico al prodotto fusibile a 114°, ottenuto da Auwers (loco citato) per azione deil'as-metilfenilidrazina sull'acenaftenchinone, ed a dimostrare perciò, che, come d'altronde ammette Auwers, il composto di partenza è un fenilidrazone dell'acenaftenchinone della formola:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C{=}N{-}NHC_6H_5\\ \,\|\\ C{=}O\end{array}\right.$$

e non un ossiazocomposto della struttura:

$$C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C{-}N{=}N{-}C_6H_5\\ \,\|\\ C{-}OH\end{array}\right.$$

Poichè a meno di ammettere come vogliono Meyer e Zahn [4], per il così detto benzolazoantranol, che l'alchilazione debba essere

[1] Cruto ottenendo direttamente per azione del solfato di metile sull'acenaftenchinonfenilidrazone l'N-metiletere identico con quello ottenuto da Auwers facendo agire l'as-metilfenilidrazina suil'acenaftenchinone dimostrò l'analogia esistente tra l'acenaftenchinonfenilidrazone e l'antrachinonfenilidrazone nel comportamento alla metilazione e quindi ottenne una nuova conferma della forma chetonica (di chinonidrazoni) di questi corpi.
G. Charrier.

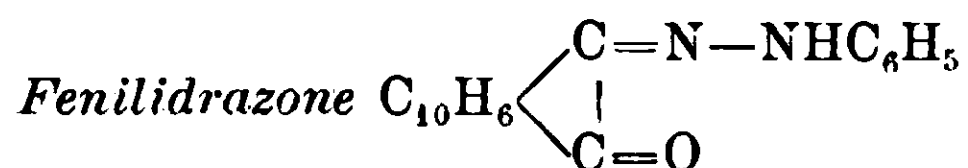
[2] A., *276,* 10 (1893).
[3] A., *378,* 251 (1911).
[4] A., *396,* 156 (1913).

preceduta da un'addizione del solfato alchilico, per cui anche partendo da un ossiazocomposto (forma enolica) si ottenga l'N-etere dell'idrazone (forma chetonica), ipotesi che è contraria all'azione dell'acido nitrico in soluzione eterea sull'antrachinonfenilidrazone, e ad altri fatti [1], per analogia di comportamento degli ossiazocomposti verso i solfati alchilici, si deve escludere che, in questo caso del prodotto che si forma dall'acenaftenchinone, si tratti di un ossiazocomposto, e debba avvenire trasposizione dalla forma enolica nella chetoforma, durante la metiiazione.

L'acenaftenchinonfenilidrazone è quindi analogo nel comportamento alla metilazione (col solfato di metile) all'antrachinonfenilidrazone, e come questo deve essere considerato come un vero idrazone.

Ciò concorda con tutti i fatti da me osservati, ed è d'altronde perfettamente in armonia con quanto osservò Auwers (loco citato) per questo composto.

Come contributo alla conoscenza di questa importante serie di corpi (arilidrazoni dell'acenaftenchinone) di cui era noto soltanto un rappresentante, l'acenaftenchinonfenilidrazone sopra riportato, preparai parecchi altri termini della serie, e da alcuni ottenni pure facilmente gli N-metileteri (as-metilarilidrazoni) per azione del solfato di metile.

Fenilidrazone $C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C=N-NHC_6H_5 \\ | \\ C=O \end{array}\right.$

Questo composto, preparato col metodo di Auwers [2], trattando in soluzione acetica, a caldo, l'acenaftenchinone, con una quantità equimolecolare di cloridrato di fenilidrazina, è costituito da piccole laminette dorate, fusibili a 177-178°.

È assai poco solubile in alcool, etere, ligroina mentre si scioglie discretamente in acido acetico. Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso vinosa intensa.

Questa sostanza, dopo 24 ore di ebollizione nell'acido cloridrico concentrato in presenza d'alcool, rimase in massima parte inalterata; però nella soluzione acida, venne riscontrata (col liquido di Fehling)

[1] G. Charrier, Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, *50*, 589 (1914-1915).

[2] A., *378*, 251 (1911).

in piccola quantità la fenilidrazina. il che indica un'idrolisi, per quanto di piccola entità, del prodotto.

Del fenilidrazonacenaftenchinone volli tentare la benzoilazione, impiegando il metodo adottato da Meyer e Zahn [2] per la benzoilazione dell'antrachinonfenilidrazone, ma, come già ebbi a dire, l'operazione non riuscì avendo riottenuto il composto di partenza inalterato.

Trattando invece il fenilidrazone deil'acenaftenchinone in presenza di un forte eccesso di soluzione di idrato sodico al 30 %, con un eccesso di solfato di metile, ed un po' d'alcool metilico, ottenni per leggero riscaldamento una sostanza, che cristallizzata dall'alcool, forma degli aghi riuniti in mammelloni, di color rosso vivo, fondenti a 114°.

Gr. 0,0940 di sostanza diedero cc. 8,3 di azoto (H_0 = 733,103, t = 17°) ossia gr. 0,009351.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O$: Azoto 9,79. Trovato: Azoto 9,89.

Che la sostanza ottenuta in questo modo sia analoga a quella ottenuta da Auwers per azione dell'as-metilfenilidrazina sull'acenaftenchinone, potei averne una conferma, oltre che dall'identico punto di fusione, anche dal fatto che mescolando i due prodotti ottenuti coi due diversi metodi, si mantenne inalterato il punto di fusione.

Il metilfenilidrazone dell'acenaftenchinone $C_{10}H_6\left<\begin{array}{l}C{=}N{-}N{-}C_6H_5 \\ | \qquad\quad | \\ C{=}O \quad\ CH_3\end{array}\right.$

è solubile negli acidi solforico e cloridrico concentrato con colorazione rossa.

Riscaldato per pochi minuti all'ebollizione con acido cloridrico concentrato in presenza di un po' d'alcool, si idrolizza rapidamente con formazione di acenaftenchinone, che fu riconosciuto dal suo punto di fusione (255°), e di as-metilfenilidrazina che fu riconosciuta sia col liquido di Fehling, sia colla formazione del metilfenilidrazone della benzaldeide, ehe ottenni cristallizzato dall'alcool in belle fogliette bianco giallastre, fondenti a 102°.

o-tolilidrazone $C_{10}H_6\left<\begin{array}{l}C{=}N{-}NH(1)C_6H_4(2)CH_3 \\ | \\ C{=}O\end{array}\right.$

[2] A., *396*, 161 (1913).

Questa sostanza, che ottenni riscaldando per pochi minuti l'acenaftenchinone, in soluzione acetica, con la quantità equimolecolare di cloridrato di o-tolilidrazina, cristallizza dall'acido acetico in lunghi aghi splendenti, di color rosso, fusibili a 175°.

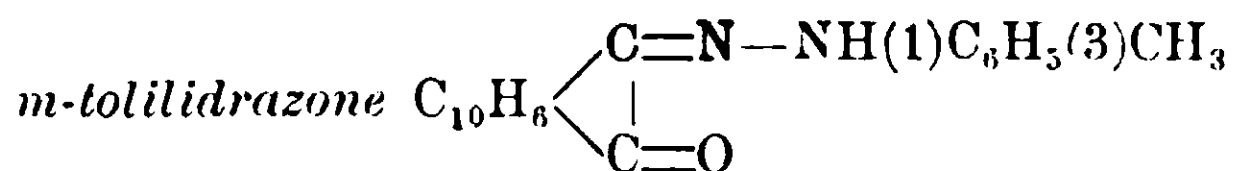
Gr. 0,1212 di sostanza diedero cc. 10 d'azoto, (H_0 = 745, 798, t = 16°) ossia gr. 0,01151.

Cioè su 100 parti di sostanza:

Calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O$: Azoto 9,79. Trovato: Azoto 9,49.

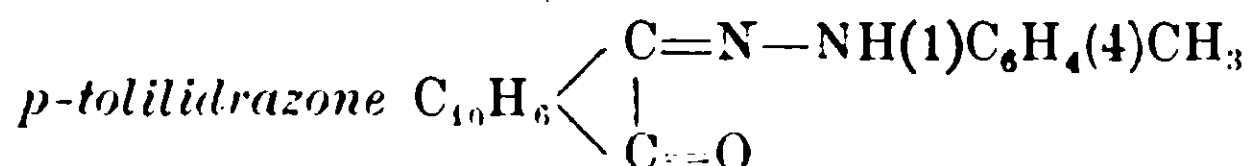
È assai solubile in acido acetico, meno solubile in alcool, e pochissimo in etere e ligroina.

Si scioglie nell'acido solforico concentrato con intensa colorazione azzurra.

m-tolilidrazone $C_{10}H_6 \left< \begin{array}{l} C{=}N{-}NH(1)C_6H_5(3)CH_3 \\ | \\ C{=}O \end{array} \right.$

Si forma per azione del cloridrato di m-tolilidrazina sull'acenaftenchinone sciolto in acido acetico, non però tanto facilmente come i suoi isomeri.

Cristallizza dall'acido acetico in piccoli prismetti gialli, lucenti, che fondono a 134°.

Con acido solforico concentrato dà un'intensa colorazione rossa.

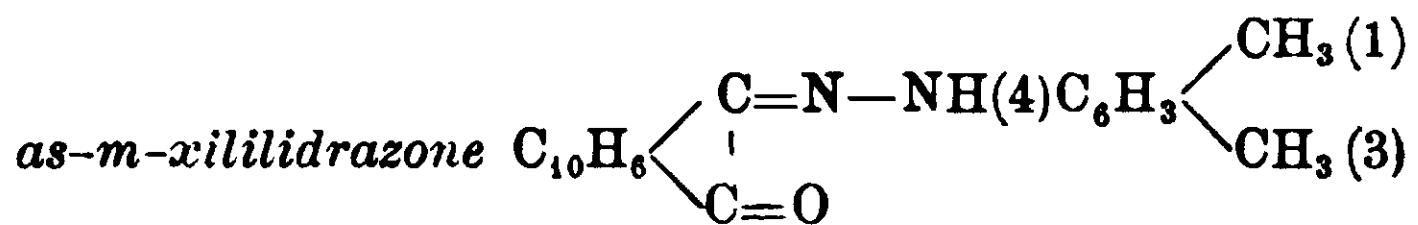
p-tolilidrazone $C_{10}H_6 \left< \begin{array}{l} C{=}N{-}NH(1)C_6H_4(4)CH_3 \\ | \\ C{=}O \end{array} \right.$

Si prepara collo stesso processo descritto per i composti precedenti. Poco solubile in alcool ed in etere, si scioglie invece abbondantemente a caldo nell'acido acetico, da cui si separa in lunghi cristalli di color rosso ranciato, fondenti a 163°.

Gr. 0,0974 di sostanza diedero cc. 8, 2 d'azoto (H_0 = 736,815, t = 16°) equivalenti a gr. 0.009266.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{19}H_{14}N_2O$: Azoto 9,79. Trovato: Azoto 9,51.

Il p-tolilidrazone dell'acenaftenchinone, fatto bollire 12 ore nell'acido cloridrico conc. rimase in massima parte inalterato. Una piccola parte però venne idrolizzata, poichè nella soluzione acida filtrata, fu riconosciuta (col liquido di Fehling) la presenza di un'idrazina.

$$\text{as-m-xililidrazone}\quad C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C=N-NH(4)C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3\,(1)\\ CH_3\,(3)\end{array}\right. \\ | \\ C=O\end{array}\right.$$

Questo composto che ottenni col solito procedimento, cristallizza in bellissimi prismi allungati, lucenti di color rosso rubino, fusibili a 183°. E' molto solubile in acido acetico ed in cloroformio, meno solubile in alcool etere e ligroina.

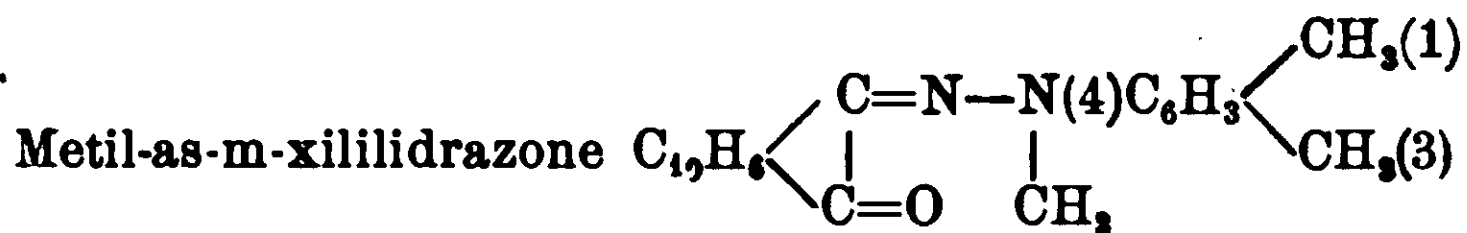
Nell'acido solforico concentrato si scioglie con colorazione rosso bruna.

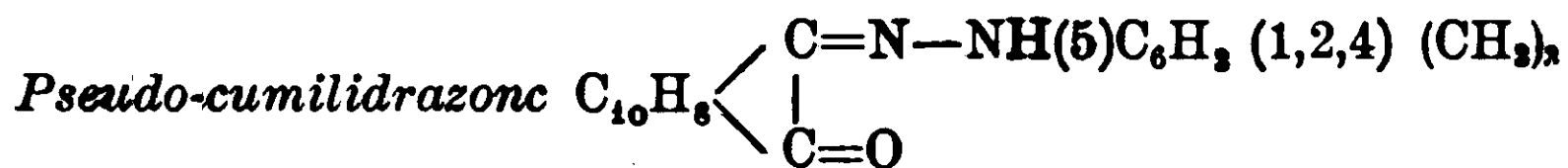
Gr. 0,2668 di sostanza diedero cc. 22 d'azoto, (H_0=723.875, t=16°) ossia gr. 0,024570.

Cioè in cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{16}N_{20}O$: Azoto 9,33. Trovato: Azoto 9,21.

Mediante l'azione del solfato di metile sull'as-m-xililidrazone, in presenza di alcali in eccesso, ho ottenuto il

$$\text{Metil-as-m-xililidrazone}\quad C_{19}H_6\left\langle\begin{array}{l} C=N-N(4)C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}CH_3(1)\\ CH_3(3)\end{array}\right. \\ |\qquad\quad | \\ C=O\quad CH_3\end{array}\right.$$

che è una sostanza assai poco solubile in alcool e che si può ottenere ben cristallizzata dall'acido acetico in piccoli prismetti rossi. Fonde a 157°.

$$\text{Pseudo-cumilidrazonc}\quad C_{10}H_8\left\langle\begin{array}{l} C=N-NH(5)C_6H_2\ (1,2,4)\ (CH_3)_3 \\ | \\ C=O\end{array}\right.$$

E' una sostanza che cristalliza in lunghi aghi lucenti, di color rosso vivo, fusibili a 292°.

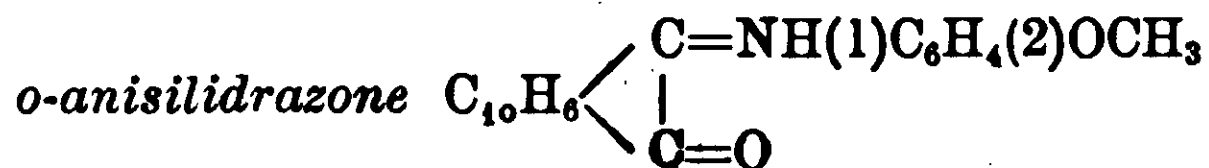
Gr. 0,1332 di sostanza diedero cc. 10,52 d'azoto, (H_0=725,704—t=16°) cioè gr. 0,011670.

Cioè su cento parti:

Calcolato per $C_{21}H_{18}N_2O$: Azoto 8,91. Trovato: Azoto 8,76.

Questo composto molto solubile in acido acetico, è poco solubile in alcool etere e ligroina.

Si scioglie nell'acido solforico conc. con colorazione rossa.

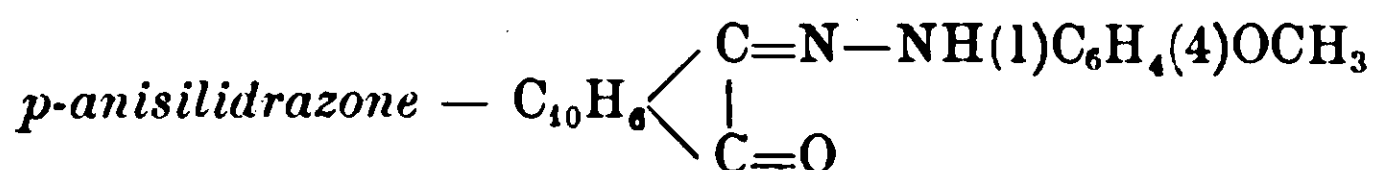
$$\text{o-anisilidrazone}\quad C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C=NH(1)C_6H_4(2)OCH_3 \\ | \\ C=O\end{array}\right.$$

Preparai questo composto facendo agire sopra l'acenaftenchinone sciolto in acido acetico la quantità corrispondente di clorostannato

di o-anisilidrazina —$(C_7H_{10}N_2O.HCl)_2SnCl_4$ — Il composto si forma dopo pochi minuti di riscaldamento, alla temperatura del bagno maria, e con cristallizzazione dall'acido acetico, forma dei piccoli prismetti di color rosso carico, senza lucentezza. Fonde a 218°.

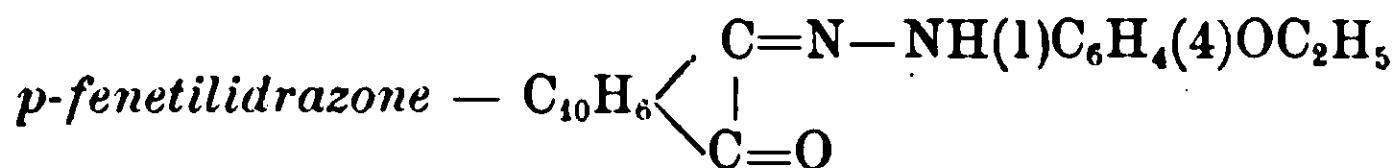
Gr. 0,1322 di composto diedero ce. 10,8 d'azoto (H_0=728,469, t=15°) ossia gr. 0,011894.

Calcolatò per $C_{19}H_{14}N_2O$: Azoto 9.27. Trovato: Azoto 8,96.

Con acido solforico conc. questo composto dà una colorazione azzurra intensissima.

$$\textit{p-anisilidrazone} — C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C=N-NH(1)C_6H_4(4)OCH_3\\ |\\ C=O\end{array}\right.$$

Questa sostanza, assai poco solubile in alcool, etere e ligroina, è discretamente solubile in acido acetico, dal quale cristallizza in piccoli aghetti di color rosso granato intenso, fusibili a 157°.

Si scioglie nell'acido solforico conc. dando una soluzione giallo bruna, che guardata a luce riflessa, presenta un'intensa fluorescenza azzurra; proprietà questa che è posseduta anche dal

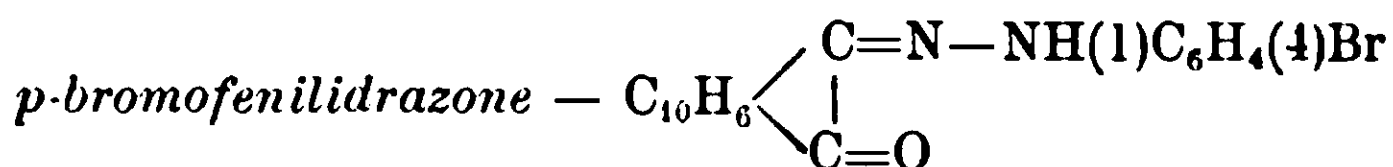
$$\textit{p-fenetilidrazone} — C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C=N-NH(1)C_6H_4(4)OC_2H_5\\ |\\ C=O\end{array}\right.$$

Questo composto, molto solubile in acido acetico, poco in alcool ed etere, ha l'aspetto di minutissimi aghi, di color rosso vivo che fondono a 151°.

Gr. 0,1416 di sostanza diedero cc. 11,2 di azoto (H_0=735.459—t=15°) cioè gr. 0,012760.

Perciò su cento parti:

Calcolato per $C_{20}H_{16}N_2O_2$: Azoto 8,86. Trovato: Azoto 9,01.

Sciolto in acido solforico da una soluzione gialla, che, come è stato detto, presenta una bella fluorescenza azzurra.

$$\textit{p-bromofenilidrazone} — C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l}C=N-NH(1)C_6H_4(4)Br\\ |\\ C=O\end{array}\right.$$

Questo composto ottenuto col cloridrato di p-bromofenilidrazina, mediante il solito processo di formazione di queste sostanze, forma dei minutissimi aghi gialli, fusibili a 193°.

Gr. 0,2604 di sostanza diedero gr. 0,1427 di AgBr, corrispondenti a gr. 0,0607 di bromo.

Gr. 0,1374 della stessa sostanza diedero cc. 9.5 d'azoto (H_0=736.103—
— t=16°) cioè gr. 0,010792.

Perciò su cento parti:

Calcolato per $C_{18}H_{11}N_2OBr$: Bromo 22,79; Azoto 7,97. Trovato: Bromo 23.31: Azoto 7,85.

Questo composto è solubilissimo in toluolo, discretamente solubile in acido acetico, alcool cloroformio, ed in quantità minore nell'etere.

Con acido solforico conc. dà una bella colorazione rosso rubino intensa.

Trattando il p-bromofenilidrazone con solfato di metile, in presenza di un eccesso di idrato sodico al 30 % si ottiene il metil-p-bromofenilidrazone $\left(C_{10}H_6\left\langle\begin{array}{l} C{=}N{-}N{-}(1)C_6H_4(4)Br \\ \;| \qquad\quad | \\ C{=}O \quad CH_3 \end{array}\right.\right)$ che cristallizzato dall'alcool dove è solubilissimo, forma degli aghi lucenti, giallo ranciati, fusibili a 143°.

Torino, Istituto Chimico della R. Università, Maggio 1915.

Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico isoerucico (Curve di saturazione dei sistemi binari).

Nota IV di L. MASCARELLI e G. SANNA.

(Giunta il 3 Agosto 1915).

A complemento delle ricerche esposte nella III Nota [1], e per altre che abbiamo tuttora in corso, ci tornava utile il conoscere l'andamento delle curve di saturazione, che si possono avere combinando due a due gli acidi: *erucico, brassidinico, isoerucico, behenico.*

L'esistenza di tre acidi aventi la composizione e la costituzione dell'acido erucico, non può dipendere che da fenomeni di isomeria di polimeria o di polimorfismo. Le determinazioni della grandezza molecolare di questi diversi acidi, riportate nelle Note II e III, escludono che si tratti di polimeria. Rimangono dunque i fenomeni di

[1] Rend. R. Acc. Lincei 1915. II. 30. e Gazzetta Chimica Italiana, *45,* II. 208 (1915).

isomeria e di polimorfismo. Siccome la differenza tra polimorfismo ed isomeria chimica sta sopra tutto nel fatto che il primo è legato allo stato cristallino mentre la seconda può esistere anche allo stato liquido, e gassoso, così lo studio dell' equilibrio solido-liquido nei vari sistemi binari possibili tra questi acidi poteva esserci vantaggioso.

Nell'eseguire le curve di solidificazione non abbiamo potuto applicare il metodo di analisi di van Bylert per accertarci se le due sostanze erano solubili allo stato solido e in quale misura e ciò per le ragioni già dette nella III Nota; tuttavia dai risultati della stessa Nota, abbiamo modo di riconoscere e classificare i vari tipi di curve, perchè conosciamo i valori dei pesi molecolari che, a piccole concentrazioni, hanno questi vari acidi sciolti reciprocamente negli altri usati come solventi. Quindi nei diagrammi, qui riportati, la curva coniugata, che rappresenta la composizione del solido, è tratteggiata approssimativamente.

Dall'esame di queste curve si ricava che:

I) *l'acido erucico ed il brassidinico* II) *l'acido erucico e l'isoerucico* III) *l'acido erucico ed il behenico*	non dànno cristalli misti; le loro curve sono costituite di due rami (su cui si separa il solvente puro) incontrantisi in un punto eutettico.
IV) *l'acido isoerucico ed il brassidinico* V) *l'acido brassidinico ed il behenico*	dànno cristalli misti limitatamente; le loro curve risultano ancora di due rami (su cui però si separano cristalli misti).
VI) *l'acido isoerucico ed il behenico*	dànno cristalli misti in tutti i rapporti; la curva è rappresentata da un solo ramo che giace tutto fra le temperature di fusione dei due componenti.

Tralasciando l'acido erucico, che entra come componente dei primi tre sistemi, nei quali non vi ha formazione di cristalli misti, per tutti gli altri acidi vi può esser dubbio se tutti siano monomorfi

o se piuttosto non si tratti di sostanze, in parte almeno, dimorfe, le quali presentano contemporaneamente il fenomeno dell'isodimorfismo. Si sa che i tipi di curve sono gli stessi sia che si tratti di due componenti isomonomorfi, o di due componenti isodimorfi, purchè in questo secondo caso i cristalli misti che si ottengono, abbiano la forma cristallina del componente che è in prevalenza. E' ben noto l'esempio del solfato di magnesio ($MgSO_4 . 7 H_2O$) e del solfato di ferro ($FeSO_4 . 7 H_2O$) : il primo allo stato puro cristallizza sempre nel sistema rombico, il secondo nel sistema monoclino; però dalle soluzioni miste dei due sali si separano cristalli misti rombici o monoclini a seconda che prevale l'uno o l'altro sale: la forma rombica può contenere fino al 18,8 $^0|_0$ di solfato ferroso, la monoclina fino al 54,0 $^0|_0$ di solfato di magnesio. Si spiega questo fatto ammettendo che entrambi i sali siano dimorfi, sebbene una sola forma sia stabile quando i sali si trovano allo stato puro. Dalle soluzioni miste invece ognuno dei due sali può, per così dire costringere l'altro a cristallizzare nella propria forma. Anche in questi casi di isodimorfismo si sa che la curva di saturazione mostrerà un punto multiplo là dove cessa la formazione di una specie di cristalli e comincia l'altra specie.

Lo studio poi delle soluzioni solide esteso ai composti organici ha dimostrato che buona parte di questi, sebbene non sieno fra loro isomorfi nello stretto senso della parola, tuttavia possono dare reciprocamente cristalli misti.

E' quindi assai verosimile che gli acidi brassidinico, isoerucico, e behenico (componenti dei sistemi IV. V, VI) pur non essendo tutti isomorfi diano cristalli misti per fenomeni di isopolimorfismo.

Ci piace far notare come le curve ottenute per i vari sistemi (Vedi diagrammi nella parte sperimentale) rappresentino i principali tipi stabiliti per via teorica dal Roozeboom [1] e precisamente i tipi I, IV, V nel caso di formazione di cristalli misti.

Nessuna delle curve accenna alla formazione di composti; ciò che elimina la possibilità che il terzo isomero, non prevedibile dalla teoria, possa risultare da un prodotto di addizione degli altri due.

Nel seguente prospetto riassumiamo il contegno reciproco di due

(1) Zeit. f. physik. Ch *30*. 385 (1899).

qualsiasi degli acidi da noi studiati. La disposizione è quella adottata dal Tammann ([1]) per esporre in modo sinottico il comportamento reciproco degli elementi e specie dei metalli nei fenomeni di saturazione che avvengono nelle miscele binarie.

acido erucico	V curva I	V curva II	V curva III
	acido brassidinico	XVX curva IV	XVX curva V
		acido isoerucico	X—X curva VI
			acido behenico

V. Semplice eutettico: i componenti non formano composti, nè cristalli misti.

XVX. Cristalli misti limitatamente; curva con eutettico.

X-X. » » in tutti i rapporti; curva unica senza eutettico.

Dallo specchio subito si rileva che:

Tutte le coppie contenenti acido erucico hanno un contegno normale (curva con eutettico semplice e due rami su cui si separa solvente puro);

L'acido behenico ha comportamento normale con l'acido erucico; dà cristalli misti limitatamente con il brassidinico; dà cristalli misti in tutti i rapporti con l'isoerucico;

L'acido brassidinico e l'isoerucico dànno cristalli misti limitatamente.

([1]) Zeit. f. Elektrochemie *14*, (1908) e Bruni, Feste Lösungen und Isomorphismus, Leipzig 1908.

Se anche qui, come nella maggior parte dei casi finora studiati per sostanze organiche, la solubilità allo stato solido è indizio di somiglianza di costituzione e (pei derivati etilenici) di configurazione, dobbiamo concludere, che l'acido erucico è quello che ha configurazione diversa da tutti gli altri, perchè vi si mantiene in tutti crioscopicamente normale. Gli acidi brassidinico ed isoerucico, che sono allo stato solido solubili, il primo limitatamente, il secondo completamente nell'acido behenico, avranno configurazione simile a questo acido. Si comprende poi che l'acido brassidinico e l'isoerucico diano tra loro cristalli misti. Ciò, come si vede, conferma pienamente quanto si disse nelle Note II e III: lascia però insoluta la questione della esistenza di due acidi a legame etilenico aventi costituzione trans. Occorrono perciò altre ricerche, che abbiamo già intraprese, tenendo conto dei lavori di Biilmann [1] e di Stobbe e Schönburg [2]. Alcune però ci sono riuscite negative, altre non sono ancora sufficientemente controllate: ci riserviamo quindi di tornare sull'argomento prossimament.

PARTE SPERIMENTALE.

Tutti gli acidi qui adoperati furono purificati secondo le indicazioni date nelle Note precedenti.

Nella provetta crioscopica mostravano:

Acido	behenico	punto	di solidificazione	79°,2
»	erucico	»	»	33°,3
»	brassidinico	»	»	58°,3
»	isoerucico	»	»	51°,2

Tutte le determinazioni vennero fatte in corrente di gas inerte.

I. — *Sistema acido erucico-acido brassidinico.*

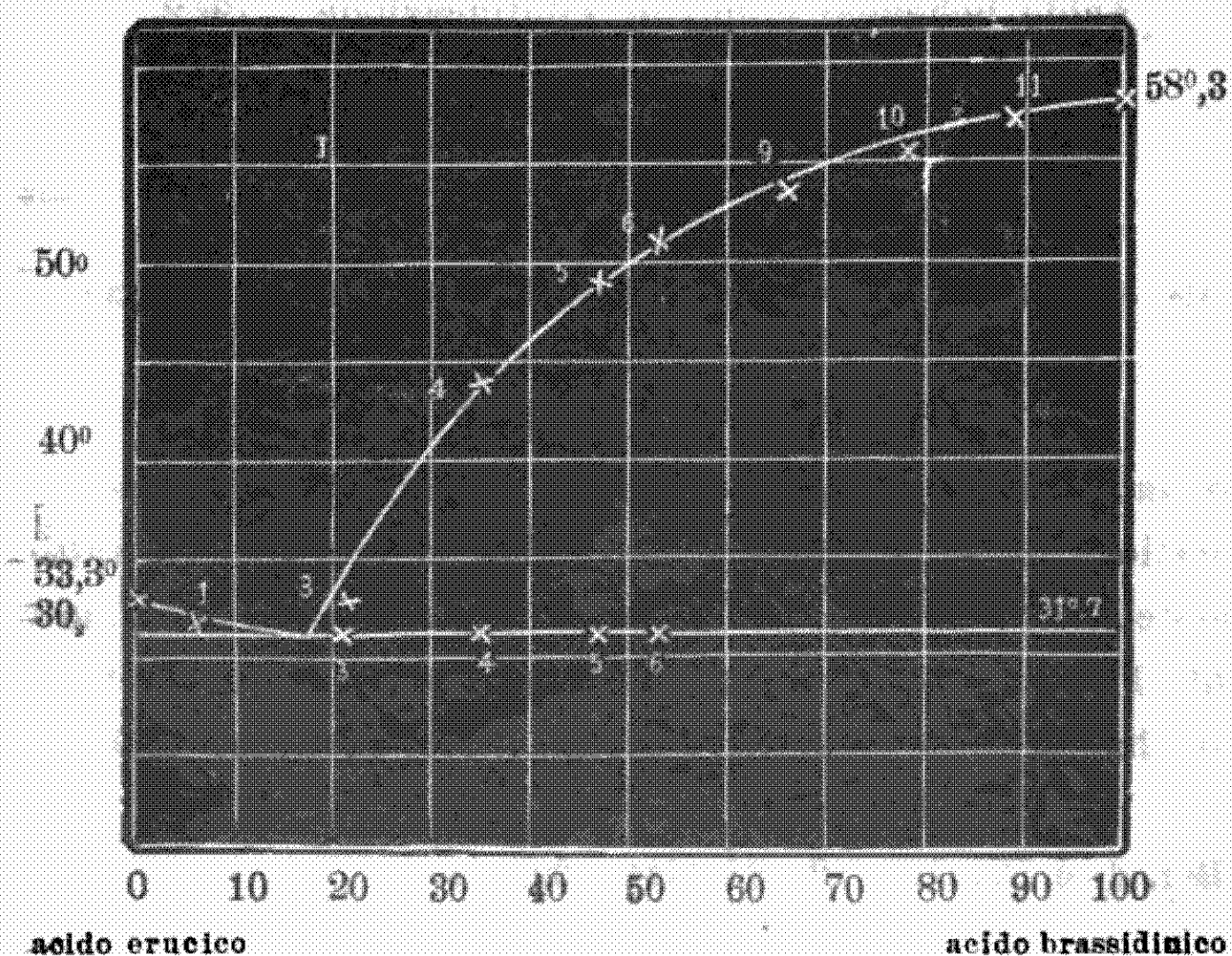
Coi dati della tavola A è costruito il diagramma I. In esso il tratto 0-3 appartiene alla separazione primaria dell'acido erucico, il tratto 3-11 a quello dell'acido brassidinico. Siccome nella Nota III abbiamo visto, che tanto l'acido erucico sciolto in brassidinico, quanto questo sciolto in quello hanno peso molecolare normale, così possiamo escludere su

[1] Ber. d. d. Ch. Ges. *42* 182 1444 (1909).
[2] Leibig's Annalen *402*, 187 (1914).

entrambi i rami della curva la separazione di cristalli misti; questi due rami si incontrano perciò nel punto eutectico, che risulta alla temperatura di 31,7 concentrazione circa 83 % di acido erucico e 17 % di acido brassidinico. La temperatura eutectica si potè leggere nettamente alle concentrazioni 3, 4, 5, 6.

TAVOLA A

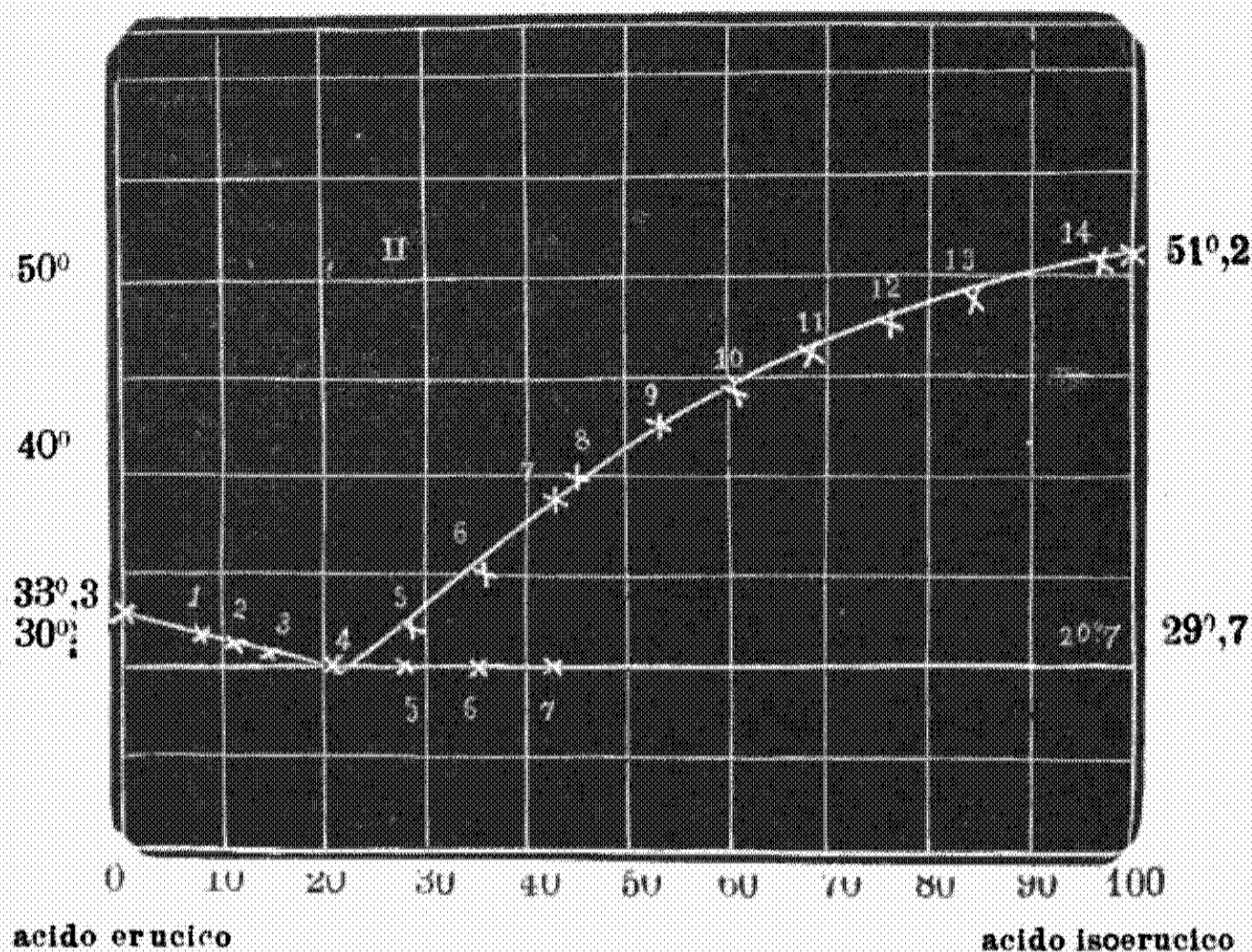
Sistema acido erucico-brassidinico

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperature	
	Acido erucico	Acido brassidinico	di prima solidificaz.	crioidratica
0	100	—	33,30	
1	93,34	6,66	32,30	
2	90,59	9,41	31,35	
3	79,10	20,90	33,10	31,70
4	65.12	34,88	44,10	31,70
5	52,94	47,06	49,10	31.70
6	46,66	53,34	51,10	31,70
7	36,52	63,48	52,70	
8	33.58	66,42	53,40	
9	33,57	66,43	53.70	
10	22,01	77,99	55,50	
11	10,77	89.23	57,20	
12	—	100,00	58,30	

II. — *Sistema acido erucico-acido isoerucico.*

I pesi molecolari di questi due acidi, sciolti reciprocamente l'uno nell'altro, son risultati normali (Nota III) quindi possiamo ritenere che il ramo 1-4 del diagramma II, costruito coi dati della tavola B, ed il ramo 5-14 corrispondano alla separazione di solvente puro. La temperatura del punto eutectico si potè leggere alle concentrazioni 5-6-7 : essa è di 29,7 a cui corrisponde la concentrazione di circa 78 °[0] acido erucico, 22 °[0] di acido isoerucico.

TAVOLA B

Sistema acido erucico-isoerucico

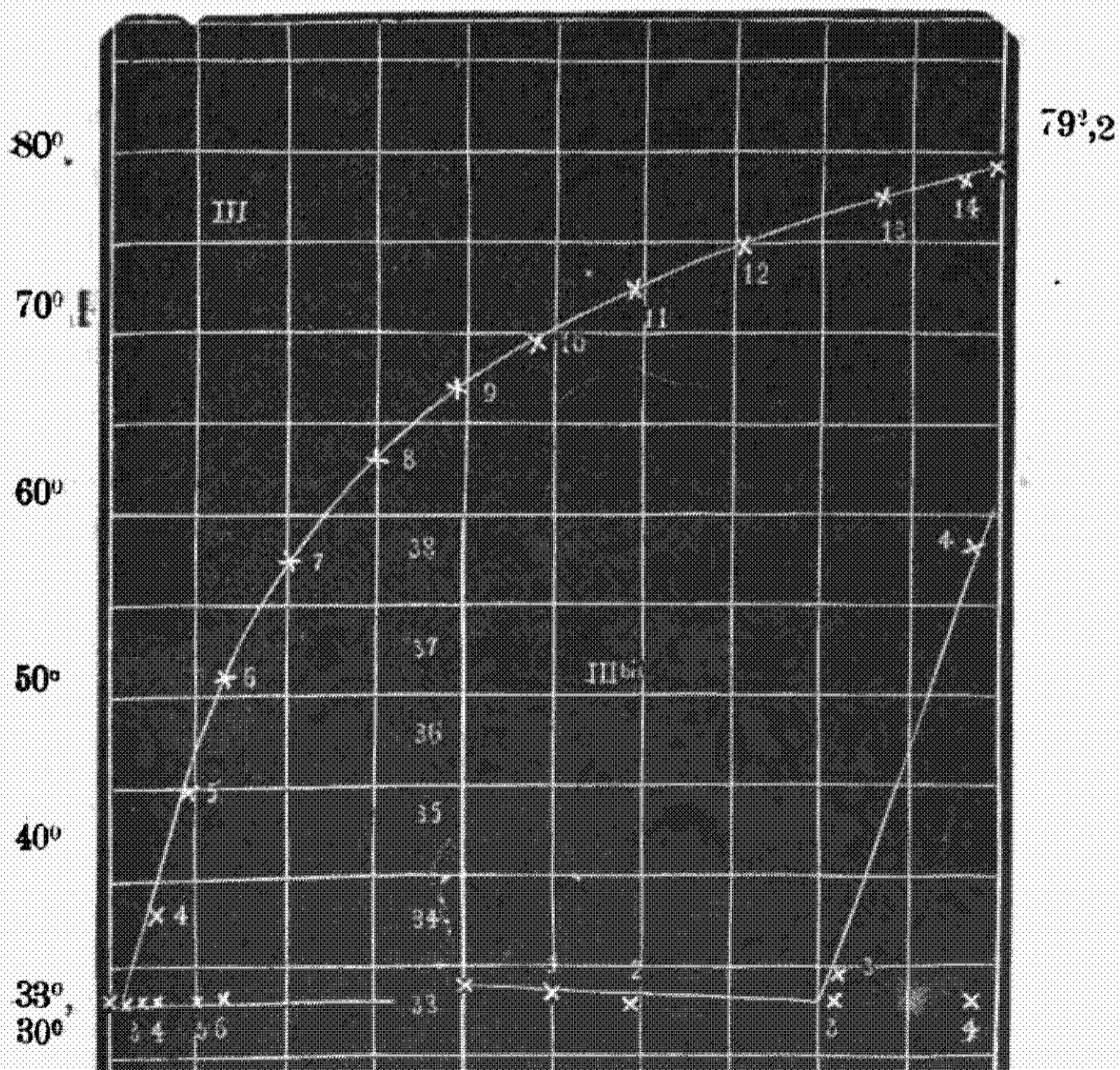
Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperature	
	Acido erucico	Acido isoerucico	di prima solidificaz.	crioidratica
0	100	—	33,30	
1	92,99	7,01	32,15	
2	88,92	11,08	31,40	
3	85,46	14.54	30.75	
4	79,48	20,52	30,05	
5	71,98	28,02	32,85	29.70
6	63,94	36,06	35,60	29,70
7	57,12	42,88	38.95	29,70
8	55,08	44,92	40,30	
9	47.01	52,99	42,70	
10	39.13	60,87	44.35	
11	31,58	68,42	46,10	
12	23,83	76 17	47,70	
13	15.51	84,49	49.20	
14	3,21	96,79	50,70	
15	—	100,00	51,20	

III. — *Sistema acido erucico-acido behenico.*

Anche qui sono normali i pesi molecolari dei due acidi sciol reciprocamente l'uno nell'altro (Note II e III).

I due rami della curva (diagramma III) indicano perciò la se parazione dei due componenti allo stato puro. Il ramo **1-3** apparte nente all'acido erucico, è assai breve e noi l'abbiamo messo in evi denza nel diagramma III-*bis*. La temperatura eutettica è a **33**.1 e l concentrazione di circa: 96 per l'acido erucico e 4 % per l'acid behenico.

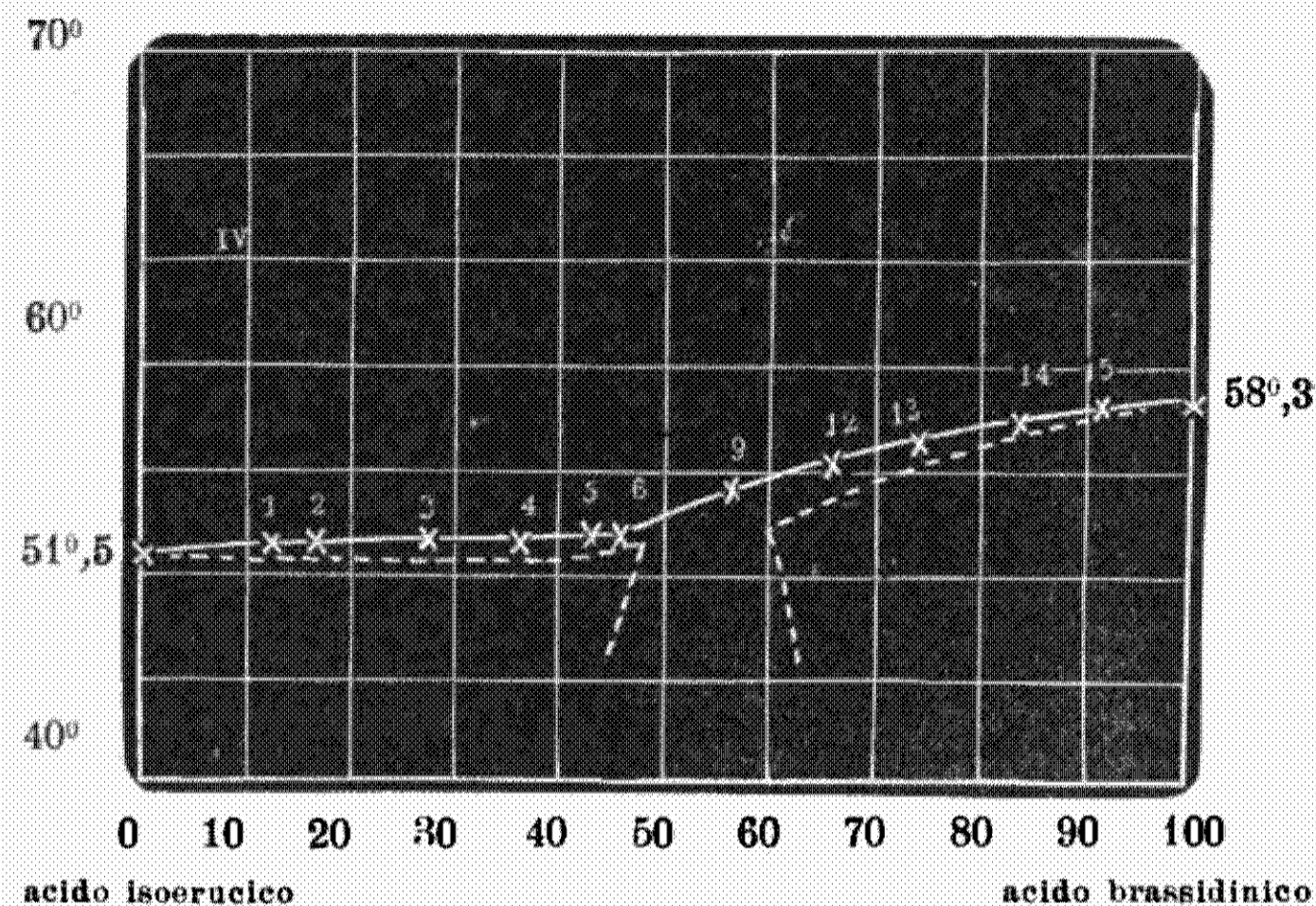
TAVOLA C

Sistema acido erucico-behenico

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperature	
	Acido erucico	Acido behenico	di prima solidificaz.	crioidratica
0	100	--	33,34	
1	99,02	0,98	33,19	
2	98,12	1,88	33,05	
3	95,80	4,20	33,38	
4	94,25	5,75	38,10	33,10
5	91,17	8,83	44,90	33,10
6	87,09	12,91	50,90	33,10
7	79,42	20,58	57,80	
8	69,68	30,32	63.00	
9	61,19	38,81	67,00	
10	51,88	48,12	69,59	
11	41.15	58,85	72,31	
12	29,07	70,93	74,90	
13	13.24	86,76	77,50	
14	3,93	96,07	78,65	
15	—	100	79,25	

IV. — *Sistema acido isoerucico-acido brassidinico.*

Già i pesi molecolari dell'acido isoerucico sciolto in acido brassidinico avevano mostrato forte anomalia (Nota III) ed ancora più anormale si mostrò il contegno crioscopico dell'acido brassidinico sciolto in isoerucico, tanto che non si poterono allora calcolare i pesi molecolari. Ora, dai dati della tavola D e dal diagramma IV, vediamo che il tratto di curva 1-5 va gradatamente, sebbene assai lentamente, innalzandosi sopra il punto di fusione dell'acido isoerucico. In tutto questo tratto il liquido, prima di gelare, intorbida, il sopraraffreddamento è sempre di pochi centesimi di grado e la massa che solidifica è semitrasparente: oltre la concentrazione 6 e su tutto il ramo 6-15 le letture sono più nette e la massa che solidifica è bianca ed ha l'aspetto dei cristalli dell'acido brassidinico. Anche su questo ramo 6-15 si separano cristalli misti per quanto è stato detto sopra. Si tratta quindi di due sostanze che formano una serie interrotta di cristalli misti, i quali ammettono un punto di transizione, che giace a temperatura intermedia tra i punti di fusione dei due componenti. Il punto di transizione è alla temperatura di 52° circa e corrisponde circa alla concentrazione 45 di acido brassidinico e 55 di acido isoerucico. Questo sistema appartiene al tipo IV di Roozeboom.

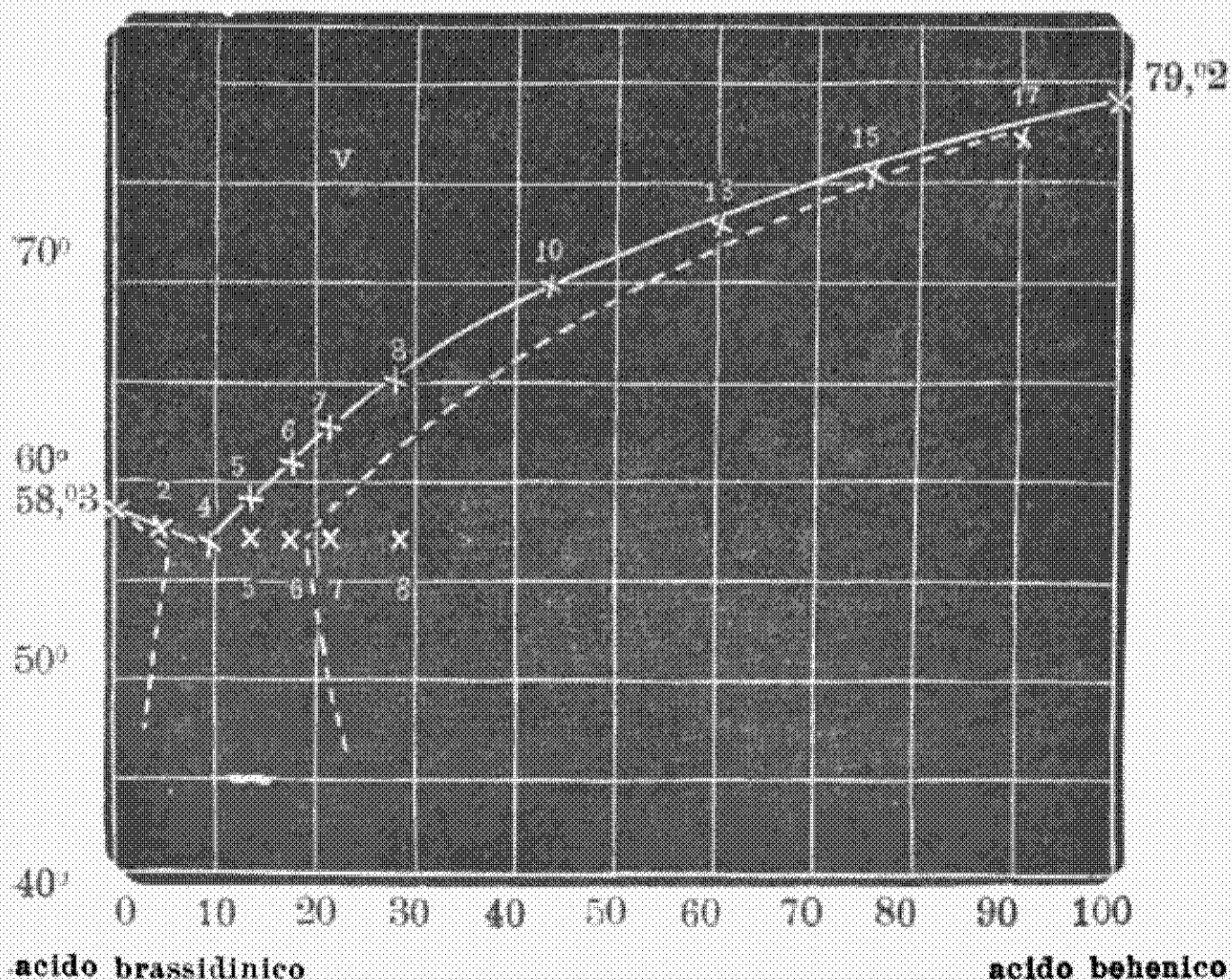
TAVOLA D *Sistema acido isoerucico-brassidinico*

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela		Temperatura
	Acido isoerucico	Acido brassidinico	
0	100	—	51.50
1	87,93	12,07	51,50
2	83,24	16,76	51,55
3	72,42	27,58	51,70
4	63,82	36,18	51,80
5	56,87	43,13	52,10
6	54.04	45,96	52.00
7	51,30	48.70	53,19
8	47.67	52,33	53,67
9	43.27	56,73	54,32
10	38.36	61,64	55 10
11	36.97	63,03	55,10
12	34.18	65,82	55,50
13	26.17	73,83	56,40
14	15.71	84.29	57,70
15	8,40	91,60	58.20
16	—	100	58,30

V. — *Sistema acido brassidinico-acido behenico.*

Su entrambi i rami della curva riportata nel diagramma V si separano cristalli misti, come risulta dal valore dei pesi molecolari determinati a piccole concentrazioni (Nota II e III). La curva appartiene quindi al tipo V di Roozeboom. A differenza del sistema acido isoerucido-acido brassidinico abbiamo qui un punto eutettico, che naturalmente è a temperatura più bassa di quello di fusione dei due componenti. Al punto eutettico corrisponde la temperatura di 57,2 (che si legge bene alle concentrazioni 5, 6, 7, 8) e le concentrazioni 91,0 di acido brassidinico, 9 di acido behenico.

TAVOLA E

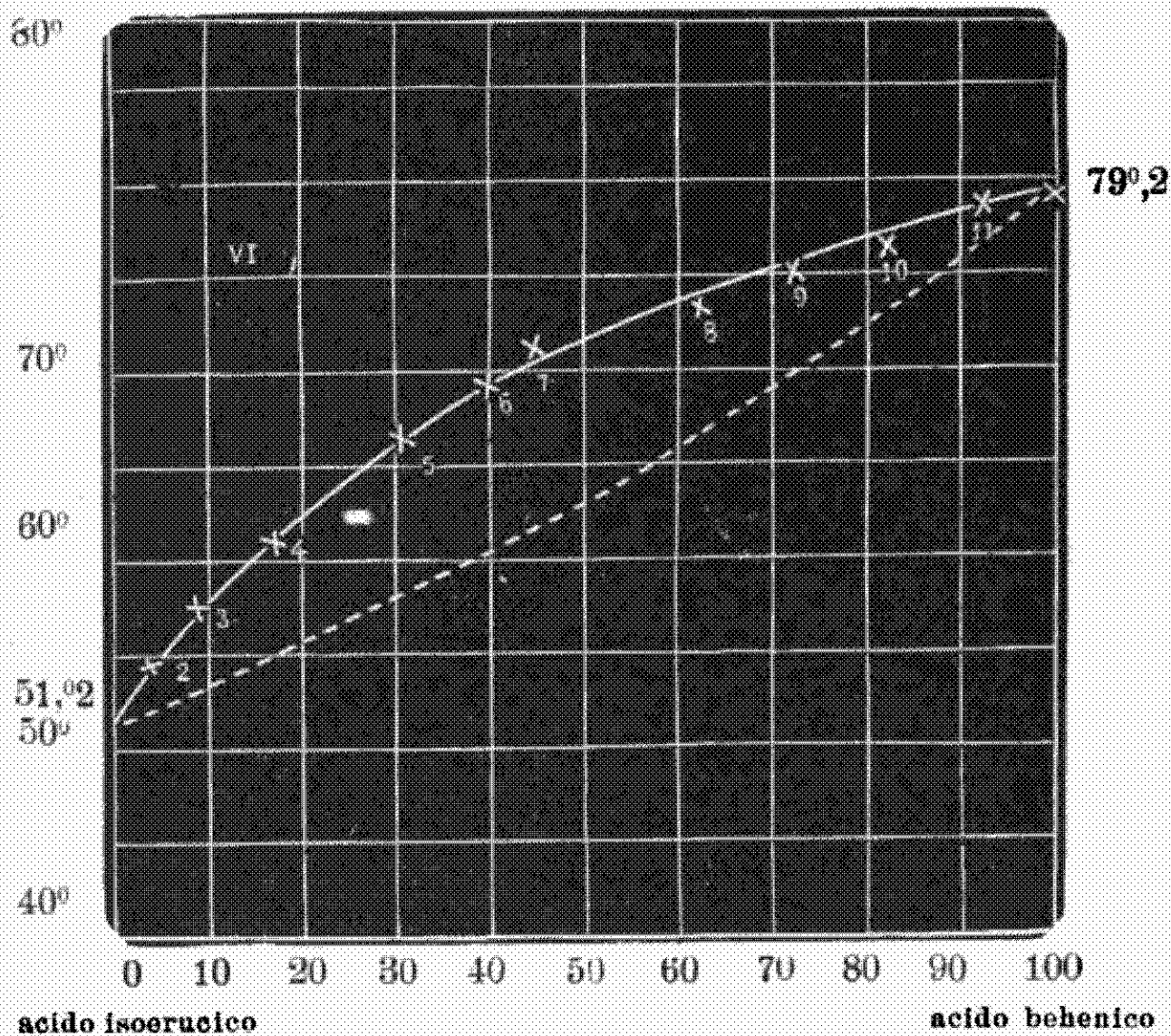
Sistema acido brassidinico-behenico

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela binaria		Temperatura	
	Acido brassidinico	Acido behenico	di prima solidificaz.	criodratica
0	100	—	58,30	
1	97,55	2,45	57,97	
2	96,08	3,92	57,76	
3	94,30	5,70	57,50	
4	90.88	9,12	57.06	
5	86,89	13,11	59,20	57.25
6	82.86	17,14	61,00	57 25
7	79,17	20,83	62,50	57,25
8	72,80	27,20	65,20	57,25
9	64,74	35,26	67,10	
10	56,94	43,06	70,00	
11	49,44	50,56	71,35	
12	45 17	54,83	72,30	
13	39,98	60,12	73,10	
14	31,32	68,68	74,50	
15	24,98	75,02	75,40	
16	16,69	83,31	76,60	
17	9.07	90,93	77.50	
18	—	100	79.20	

VI. — *Sistema acido isoerucico-acido behenico.*

I dati raccolti nella tavola F ed il diagramma VI dimostrano che i due acidi dànno una serie ininterrotta di cristalli misti. La

TAVOLA F

Sistema acido isoerucico-behenico

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di miscela binaria		Temperature
	Acido isoerucico	Acido behenico	
0	100	—	51,50
1	99.26	0.76	52,40
2	96.60	3,40	54.40
3	91,40	8,60	57,70
4	82,88	17,12	61,15
5	70,05	29,95	66,70
6	60,43	39,57	69,80
7	55,62	44,48	71.30
8	37.95	62,05	73,80
9	27,57	72.43	75,20
10	18,04	81,96	76,80
11	7,71	92,29	78,20
12	—	100	79,20

curva è costituita di un solo ramo decorrente fra i punti di fusione dei due componenti, appartiene quindi al tipo I di Roozeboom.

R. Università di Cagliari. — Laboratorio di Chimica farmaceutica Luglio 1915.

Contributo alla conoscenza della reattività del gruppo nitrico nei composti aromatici.
(Nota V sui nitroderivati aromatici)

di MICHELE GIUA.

(Giunta il 3 settembre 1915).

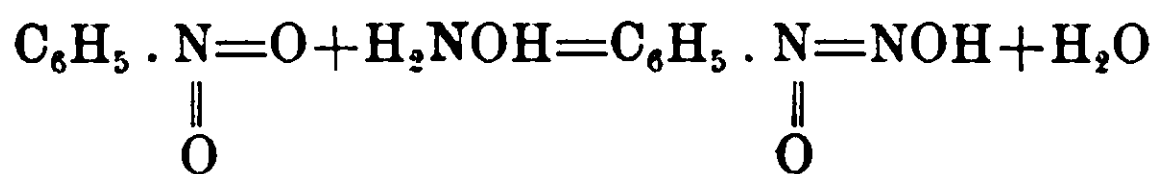
Il comportamento dei nitroderivati in genere, ma in particolare di quelli della serie aromatica, non ha permesso finora il consolidarsi, su basi prettamente sperimentali, di una teoria sufficiente e completa del meccanismo del gruppo nitrico. Per prendere un esempio molto noto, l'addizione degli alcali e degli alcoolati con formazione di composti intensamente colorati a carattere salino, solo in casi limitati si può interpretare con l'ipotesi Angeli-Hantzsch, secondo la quale il nitro-gruppo addiziona una molecola di alcoolato; in altri casi, come per es., per il trinitrotoluene simmetrico e per il trinitrometaxilene,

l'alcoolato dà luogo sì a composti salini colorati, ma esso esercita un'influenza così profonda nella molecola del nitrocomposto, per cui i caratteri di questo vengono alterati.

Un esame dello sviluppo storico di questo campo porta alla conclusione che ancora si è ben lungi da una conoscenza perfetta delle relazioni che intercedono fra le varie reazioni dei nitrocomposti.

Il comportamento dei nitroderivati aromatici si può classificare nel modo seguente:

a) il nitrogruppo ha nella molecola una funzione a sè, indicata dal fatto del legame piuttosto intimo fra atomo di azoto e di carbonio ciclico —; questa funzione si manifesta nettamente nei mononitroderivati i quali danno quantitativamente prodotti di riduzione. Tale è il caso del nitrobenzene e dei nitrotolueni. Le ricerche notevoli di A. Angeli e collaboratori, fatte nell'ultimo ventennio, hanno messo in chiaro varie reazioni di questo nitrogruppo. Una reazione scoperta da Angeli sin dal 1896 [1] è quella fra il nitrobenzene e l'idrossilamina in presenza di alcoolato, che avviene secondo l'equazione:

$$C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}O + H_2NOH = C_6H_5 . \underset{\overset{\|}{O}}{N}{=}NOH + H_2O$$

b) Il nitrogruppo è capace di dare prodotti di addizione con gli alcali o anche con altre sostanze [2], ma esso non viene affatto alterato, di modo che si può sempre rigenerare il nitrocomposto primitivo; oppure è capace di dissociarsi fortemente in alcuni solventi, come è stato messo in evidenza dai lavori di Bruni e collaboratori, già ricordati.

c) Il nitrogruppo, per l'azione degli alcali, viene alterato insieme al composto; anche in detto caso però si ha formazione d'un composto salino colorato, molto solubile in acqua.

d) Il nitrogruppo risente l'influenza di altri atomi o gruppi atomici nel nucleo aromatico, soprattutto di quelli negativi, come cloro, bromo, jodio, il carbossile e lo stesso gruppo $—NO_2$: esso viene reso piuttosto labile ed eliminato facilmente dal nucleo aromatico.

(1) B. *29*, 1885 (1896). L'Angeli ha riassunto le sue ricerche nella Collezione di Ahrens, vol. 13,1908.

(2) Cfr. A. Werner: B. *42*, 4324 (1909).

e) Il nitrogruppo, alla sua volta, ha una influenza sulla stabilità, nel nucleo aromatico, di altri atomi o gruppi atomici.

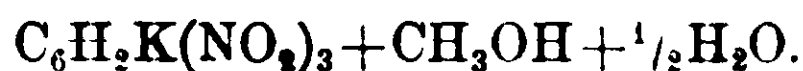
Sulle sostituzioni che avvengono nei polinitrocomposti con gli alcali e l'anilina per l'influenza di altri atomi o gruppi (regola di Laubenheimer), come pure sull'influenza del gruppo $-NO_2$ sulla labilità di altri atomi o gruppi (regola di Koerner) ho richiamato l'attenzione nella Nota III [1].

I.

La colorazione che molti nitrocomposti danno con gli alcali fu presto notata da varî sperimentatori. Wilbrand, nella sua Nota « Notizie sul trinitrotolnene » [2] ricorda la colorazione rosso-violetta che producono gli alcali e i fiocchi che si separano acidificando la soluzione alcalina del trinitrotoluene. Un prodotto di addizione fra il trinitrobenzene simmetrico e il metilato potassico fu descritto per la prima volta da Lobry de Bruyn [3], il quale ottenne cristalli minuti rosso-oscuri a riflesso verde metallico, trattando una soluzione metilalcoolica di trinitrobenzene con potassa acquosa concentrata. Il prodotto risultò della composizione:

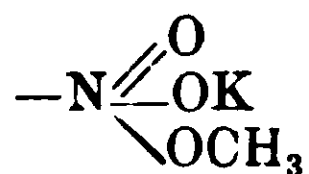
$$C_6H_3(NO_2)_3+KOCH_3+{}^1/_2H_2O\,;$$

ma V. Meyer [4], lo descrisse come contenente una molecola di alcool di cristallizzazione, mentre l'atomo di potassio entra a sostituire un atomo d'idrogeno del gruppo metinico, secondo lo schema seguente:

$$C_6H_2K(NO_2)_3+CH_3OH+{}^1/_2H_2O.$$

Per l'azione degli acidi diluiti questa sostanza ridà il trinitrobenzene inalterato. Anche l'acido trinitrobenzoico simmetrico addiziona due molecole di metilato potassico, dando un sale simile al precedente [5].

(1) M. Giua, G. *45*, I, 352 (1915).
(2) A. *128*, 178 (1863).
(3) R. *14*, 150 (1895).
(4) B. *29*, 848 (1896).
(5) Cfr. V. Meyer: R., *29*, 525 (1896). Il sale fu preparato da Leent [R. *15*, 89 (1896)] allievo di Lobry de Bruyn.

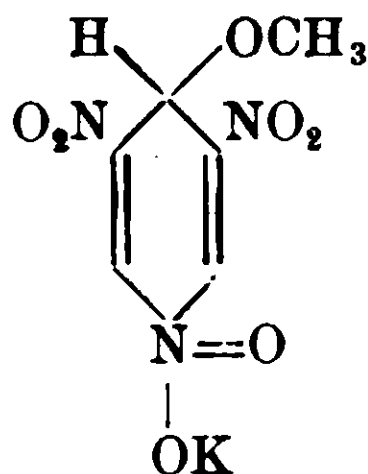
Angeli ([1]), nel 1897, ammise che in questa reazione l'alcoolato si addizioni al gruppo nitrico, nel modo seguente:

$$-N\begin{matrix} \nearrow O \\ \diagup OK \\ \searrow OCH_3 \end{matrix}$$

Secondo Meisenheimer ([2]), interpretando la reazione in base alla teoria delle valenze parziali, si deve attribuire al prodotto la struttura chinoide:

H OCH$_3$

O_2N NO_2

N=O

OK

Una formola analoga ammise Meisenheimer per il prodotto di addizione del metilato potassico col trinitroanisolo.

L'interpretazione della colorazione in base a una natura chinoide, trova una conferma nello studio recente di W. Schlenck e collaboratori ([3]) sull'addizione dei metalli alcalini ai legami plurimi.

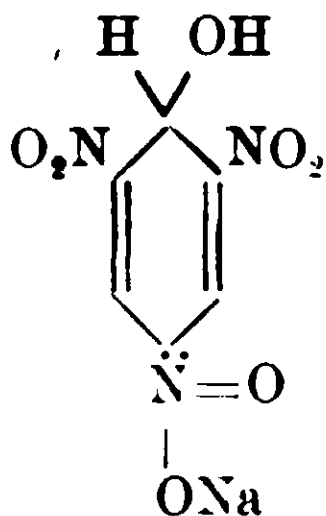
Busch e Kögel ([4]) hanno preparato alcuni sali bi- e trialcoolati della picrilamina, picrilmetilanilina, α e β-picrilnaftilamina, 2,4-dinitrodifenilamina, trinitrobenzene e trinitrotoluene, ai quali hanno attribuito una natura chinoide. secondo la veduta di Meisenheimer. I sali monoalcoolati sono di color violetto, quelli bialcoolati rossi e quelli trialcoolati gialli.

Composto trinitrobenzene-idrato sodico:

H OH

O_2N NO_2

N=O

ONa

Il sale sodico del trinitrobenzene simmetrico non è stato possibile finora di prepararlo, perchè l'idrato sodico agisce sul trinitro–

([1]) G. *27*, II, 366 (1897).
([2]) A. *323*, 214, 241 (1902).
([3]) B. *47*, 473 (1914).
([4]) B. *43* 1549 (1910).

benzene in soluzione metilalcoolica sostituendo un nitrogruppo con un metossile. Un modo conveniente di preparazione di questo composto è il seguente: A gr. 10.65 di trinitrobenzene simmetrico disciolti in cc. 40 di acetone si addizionano cc. 7,2 di soda caustica (28 %); si agita per circa 20 minuti, mentre la temperatura sale lentamente fino a 35-40°. Il colore della soluzione dapprima rosso chiaro diventa sempre più oscuro e nerastro alla fine della reazione. Si ottiene una sostanza cristallina rosso bruna che si raccoglie e si lava più volte con etere.

Gr. 0,2531 di sostanza, seccata nel vuoto su acido solforico, dettero gr. 0,0803 di Na_2SO_4.

Na % Trovato 10,25 Calcolato per $C_6H_3(NO_2)_3+NaOH$. 9,99.

La sostanza è molto solubile in acqua; con gli acidi ridà il trinitrobenzene simmetrico. Col riscaldamento, esplode.

Nella nota IV [1] ho accennato alla colorazione che molti nitroderivati aromatici producono a caldo con la difenilamina; ho notato anche che tale colorazione sparisce a freddo, o, meglio, col solidificarsi di tutta la massa fusa [2]. Dallo studio del sistema *p*-mononitrotoluene-difenilamina fui condotto ad escludere una dipendenza diretta fra colore e formazione d'un composto d'addizione. In questa nota descrivo i sistemi:

meta-binitrobenzene-difenilamina
2,4-binitrotoluene- »
α-trinitrotoluene- »
meta-binitrobenzene-acenaftene
2,4-binitrotoluene- »
α-trinitrotoluene- »

Nello studio dei primi tre sistemi ho riscontrato la formazione di composti dissociati allo stato fuso, ma non ho avuto nessun indizio della formazione d'un composto con un punto di fusione ben netto. Ciò conferma ancora la deduzione della Nota precedente; il fatto che la colorazione si ottenga a caldo e che in detta condizione il

(1) G. *45*, I, 558 (1915).
(2) Lo stesso fenomeno fu notato anche da N. Puschin (C. Centr. 1913, II. 1138) studiando il sistema difenilamina-p-nitroanisolo e da C. K. Tinkler (Soc. *103*, 2171).

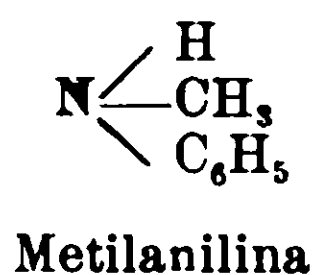
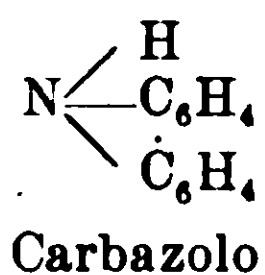
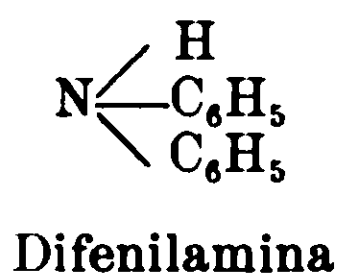
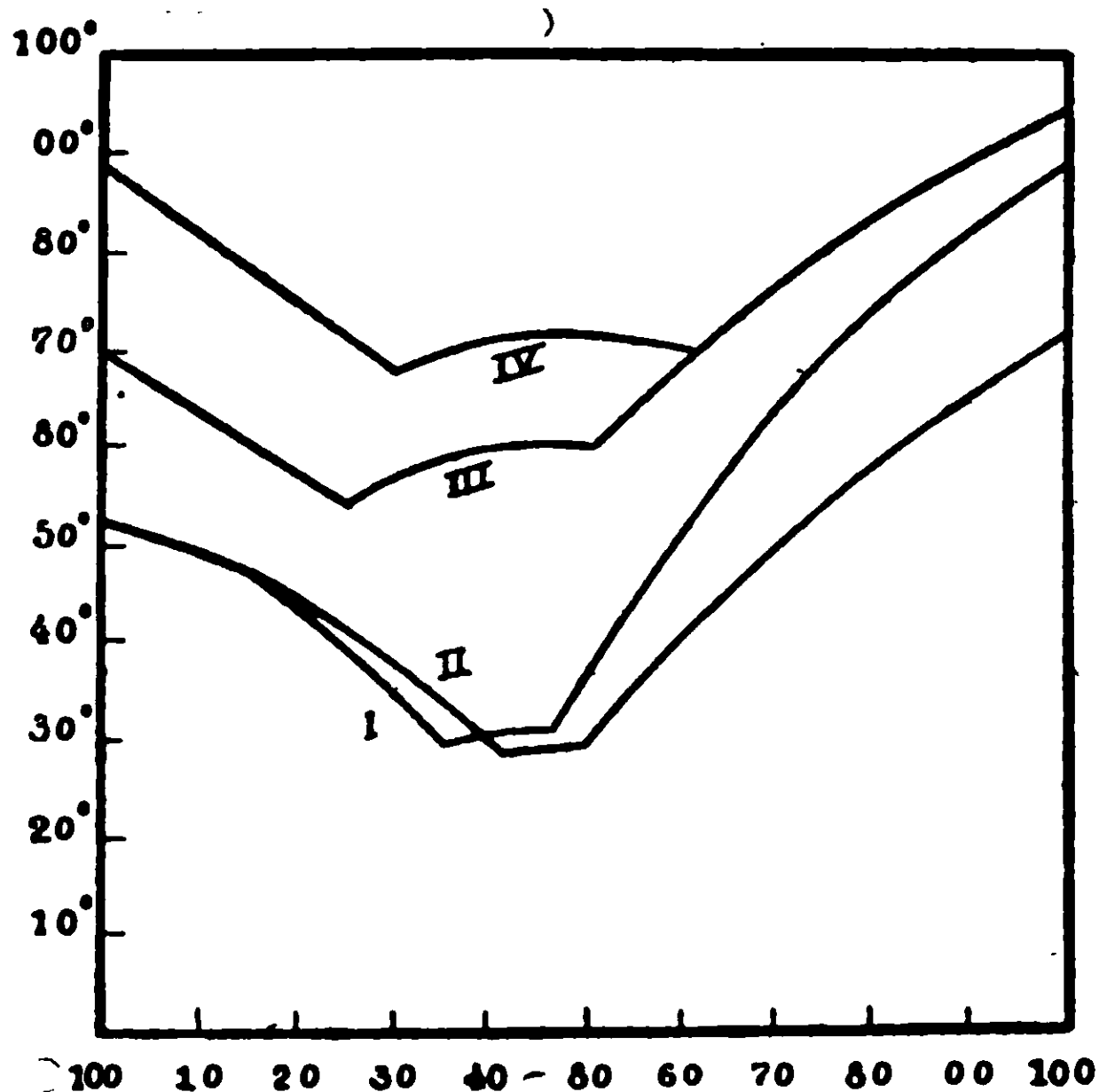
composto sia dissociato allo stato liquido, esclude che la colorazione sia in rapporto col formarsi d'un composto d'addizione.

Bruni, nelle ricerche già citate, in cui notò una forte dissociazione dei nitroderivati disciolti in acido formico e in benzonitrile, ammise come possibile la formazione di gruppi isonitrici $>NOOH$, jonizzabili; questa ipotesi dà una spiegazione del fatto che per la dissociazione è necessaria la presenza d'un atomo d'idrogeno mobile nel nucleo aromatico del nitrocomposto.

Si potrebbe quindi pensare a una formazione simile del gruppo isonitrico anche nella soluzione di difenilamina; perchè si abbia la sopraccennata colorazione fra difenilamina e nitrocomposto non è però necessaria la presenza d'un atomo d'idrogeno mobile nel nucleo aromatico. Come notò Ciusa, la difenilamina dà anche col trinitromesitilene una colorazione rossa.

L'ipotesi di Bruni della formazione di gruppi isonitrici vale in modo sufficiente per interpretare questa reazione qualora si ammetta che la difenilamina sia dissociata nello stato fuso e che il gruppo nitrico sia capace di trasformarsi nel gruppo pseudo-acido $>NOOH$ coll'idrogeno imidico della difenilamina. Questa ammissione trova una conferma nel fatto che anche il carbazolo dà a caldo coi nitrocomposti una colorazione giallo dorata, che sparisce a freddo, e la monometilanilina produce una colorazione rosso intensa. Queste tre sostanze hanno un atomo d'idrogeno, il quale ha una mobilità abbastanza notevole.

$N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases}$	$N \begin{cases} H \\ C_6H_4 \\ \dot{C}_6H_4 \end{cases}$	$N \begin{cases} H \\ CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases}$
Difenilamina	Carbazolo	Metilanilina

*
* *

E' nota la proprietà di molti polinitrocomposti aromatici di dare prodotti d'addizione colorati con idrocarburi della stessa serie. Il metabinitrobenzene, il 2,4-binitrotoluene e il trinitrotoluene simmetrico dànno con l'acenaftene prodotti molecolari di addizione, come si vede dallo studio dei tre sistemi descritti in questa Nota. Il nitrocomposto si scioglie nell'idrocarburo producendo una colorazione gialla intensa.

Sistema difenilamina-*meta*-binitrobenzene.

(Figura 1, I).

% in peso di difenil-amina	% in peso di binitro-benzene	Inizio della solidifica-zione	Tempera-ture eutettiche
100	0	52°,5	—
90	10	50	—
80	20	43 ,3	—
70	30	35 ,2	29°,4
60	40	23 ,1	29 ,4
50	50	35 ,2	30 ,1
40	60	56	29 ,8
25	75	70 ,5	—
0	100	89 ,4	—

In questo sistema si ha formazione d'un composto completamente dissociato allo stato liquido, come rivela la curva di saturazione col tratto parallelo all'asse dell'ascissa, per una concentrazione di circa il 10 %. Tutte le miscele studiate a caldo erano fortemente colorate in rosso; questa colorazione spariva istantaneamente con la

solidificazione della massa eutettica. Anche il miscuglio con 60 % di difenilamina e 40 % di binitrobenzene, che ha una temperatura di prima cristallizzazione sotto il tratto parallelo all'asse delle concentrazioni, con la separazione della prima fase solida a 23°,1, resta colorato in rosso, mentre questa colorazione sparisce col solidificarsi della massa residua a 29°,4.

Per un composto formato da quattro molecole di difenilamina e tre di binitrobenzene si calcola 57,28 % di difenilamina e 47,28 % di binitrobenzene.

Sistema difenilamina-2.4-binitrotoluene.

(Figura, 1, II).

% in peso di difenil-amina	% in peso di binitro-toluene	Inizio della solidifica-zione	Tempera-ture eutettiche
100	0	52°,5	—
90	10	49	—
80	20	44 ,1	27°,8
70	30	38 ,2	28 ,3
60	40	27 ,8	28 ,2
50	50	29 ,1	28 ,2
40	60	41	28 ,2
30	70	51 ,3	27 ,6
20	80	58 ,2	—
10	90	64 ,4	—
0	100	71	—

Anche per questo sistema vale ciò che si è detto nel caso precedente, perchè l'andamento della curva di saturazione è perfettamente simile.

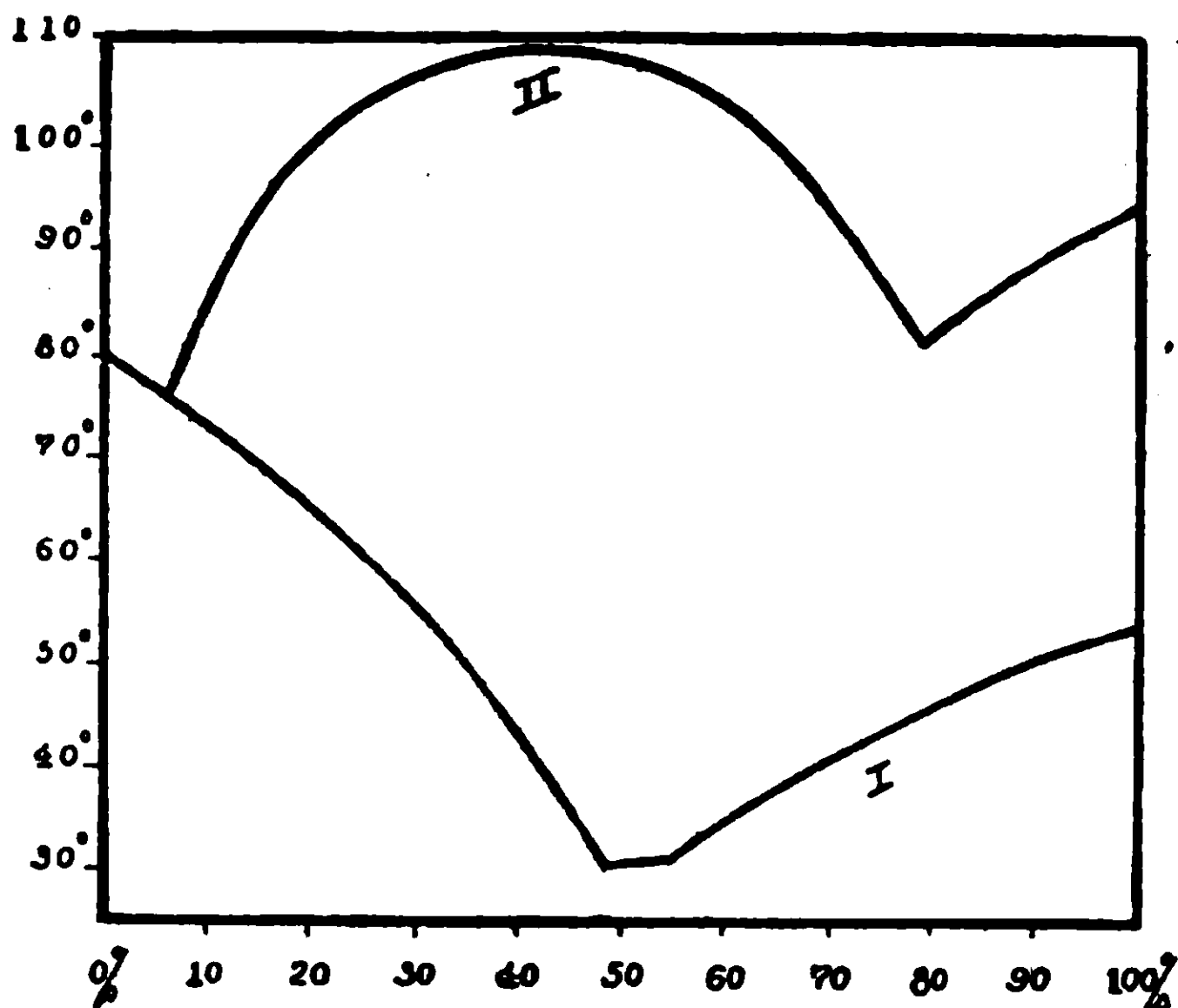
Per un composto formato da quattro molecole di difenilamina e tre di binitrotoluene si calcola 55,32 % di difenilamina e 44,68 % di binitrotoluene.

Sistema difenilamina-α-trinitrotoluene.

(FIGURA 2, 1).

Quantità di difenilamina in gr.	Quantità di trinitrotoluene in gr.	% in peso di difenil-amina	% in peso di trinitro-toluene	Inizio della solidifica-zione	Temperature eutettiche
11,9828	0	100	0	52°,5	—
»	1,4712	89,07	10,93	48 .4	—
12,1670	2,3246	83,96	16,04	47 ,6	—
»	4,3726	73,54	26,45	41 ,8	30°
»	6,7226	64,40	35,60	36 ,5	29 ,1
»	9,9226	55,08	44,92	30 ,1	30 ,4
»	11.6836	51,03	48,97	30 ,5	30 ,9
0	11,0360	0	100	80,°6	—
1,1750	»	9,62	90,38	72 ,5	—
5,7320	»	34,18	65,82	50 ,4	—
7,2870	»	39,75	60,25	43 ,2	31°
9.5106	»	46,29	53.71	31 ,2	31
11,8640	»	51,79	48,21	30 ,5	31

Le soluzioni di trinitrotoluene in difenilamina, a caldo, sono intensamente colorate in rosso-scuro. L'andamento della curva di equilibrio del sistema svela un piccolo tratto parallelo all'asse della ascissa; per un composto 3 mol. difenilamina-2 mol. trinitrotoluene si calcola 52,75 % di difenilamina e 47,25 di trinitrotoluene. In uno studio sul comportamento del trinitrobenzene con le amine, E. Noelting ed E. O. Sommerhoff [1] descrivono un composto formato da 2 molecole di trinitrobenzene e 1 molecola di difenilamina. Dati i caratteri affatto simili nel comportamento del trinitrobenzene e del trinitrotoluene simmetrici verso gli idrocarburi aromatici e le amine, l'indizio della formazione del composto labile, che lo studio della curva di equilibrio rivela, ha una certa importanza.

(1) B., *39*. 76 (1906).

Sistema metabinitrobenzene — acenaftene

(FIGURA 1. IV).

Quantità di binitrobenzene in gr.	Quantità di acenafteno in gr.	°/₀ in peso di binitro-benzene	°/₀ in peso di acenaftene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
10,143	0	100	0	89,°4	—
»	0,637	94,1	5,9	85	—
»	1,425	87,69	12,31	80,2	—
»	3,028	77,02	22,98	72,1	66,°3
»	4,070	71,37	28,63	67	66,3
»	5,500	64,83	35.17	69,5	66,2
»	7,157	58,63	41,37	71,2	66,2
»	9,087	52,75	47,25	72	69
»	10,587	48,93	51,07	72,3	69
»	14,275	41,55	58,45	70	69
0	10,3634	0	100	94,°5	—
1,6550	»	13,77	86,23	85,6	—
3,1612	»	23,37	76,63	81,3	68,°5
6,0700	»	36.93	63,07	70	69
8,9500	»	46.34	53,66	71,5	69

Il composto risulta formato da una molecola di binitrobenzene e una di acenaftene, per cui si calcola 52,17 °[0 di binitrobenzene e 49,87 °[0 di acenaftene. L'eutettico fra il composto e l'acenaftene fonde a 66°3, quello fra il composto e l'acenaftene a 69°. Il composto non presenta un massimo ben netto e fonde a 72°3.

Sistema binitrotoluene 2,4 — acenaftene

(FIGURA 1, III).

Quantità di binitrotoluene in gr.	Quantità di acenaftene in gr.	°/0 in peso di binitro-toluene	0/0 in peso di acenaftene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
12,5254	0	100	0	71°	—
»	0,8668	93,53	6,47	66	—
»	3,5058	78,14	21,86	56,2	54,°4
»	5,0594	71,11	28,89	56,5	54,8
»	7,8862	61,37	38,63	60	54,8
»	10,4198	54,59	45,41	60,5	60,7
»	13,3996	48,31	51,69	61	60,8
»	19,0064	39,73	60,27	69	60,8
0	11,9660	0	100	94°,5	—
2,0386	»	14,52	85,48	86	—
4,2930	»	34,65	65,35	79	60°,8
9,0976	»	43,13	56,87	66,5	60,8
12,1908	»	50,40	49,60	61,2	60,8
14,8306	»	55.28	44,72	61	60,8

Per il composto binitrotoluene + acenaftene si calcola 54,16 °/0 di binitrotoluene e 45,84 °/0 di acenaftene. La formazione di questo composto fu accennata da Buguet (1), ma questi non riportò nessun dato termico del sistema. L'eutettico fra il composto e il binitrotoluene fonde a 54°,8, quello fra il composto e l'acenaftene a 60°,8. Il composto fonde a 61°.

(1) Compt. r. *149*, 857 (1909).

Sistema α trinitrotoluene — acenaftene

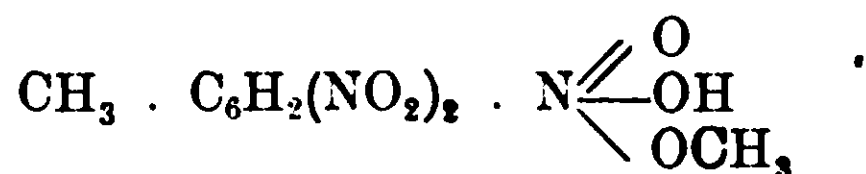
(FIG. 2, II)

Quantità in gr. di trinitrotoluene	Quantità in gr. di acenaftene	% in peso di trinitro-toluene	% in peso di acenaftene	Inizio della solidificazione	Temperature eutettiche
13,1882	0	100	0	80°,6	—
»	1,8204	87.87	12,13	88	74°,85
»	3,5267	78,90	21,10	102	75
»	7,2187	64,62	35,38	109,5	—
»	10,3447	56,05	43,95	109,7	—
»	13,6341	49,18	50,82	108	—
0	11,5290	0	100	94°,5	—
1,026	»	8,17	91,83	88,3	83°
3,091	»	21,14	78,86	82,7	82,6
4,760	»	29,22	70,78	92,5	82,7
6,666	»	36,65	63,35	101	82,7
8,739	»	43,12	56,88	106,1	—
10,234	»	47,02	52.98	107	—
11 985	»	50.96	49,04	108,2	—

Il trinitrotoluene simmetrico forma con l'acenaftene un composto molecolare di addizione che fonde a 109°,7. L'eutettico fra il trinitrotoluene e l'acenaftene fonde a 75°, quello fra il composto e l'acenaftene a 82°.7. I miscugli dei due componenti a caldo sono colorati in giallo intenso e in giallo chiaro a freddo. L'esistenza di questo composto è stata accennata da Buguet (loc. cit.), ma i dati termici del sistema erano finora sconosciuti. Questo composto si può ottenere in aghi gialli splendenti, bellissimi, facendo cristallizzare da alcool etilico una mescolanza fusa in rapporti molecolari di acenaftene e trinitrotoluene.

II.

Nel 1899 Hantzsch e Kissel [1] per azione dell'alcoolato potassico sul trinitrotoluene ottennero un prodotto al quale assegnarono la formola di costituzione ammessa qualche anno prima da Angeli nel caso del trinitrobenzene simmetrico. Per l'azione degli acidi diluiti essi credettero di aver separato il nitroacido :

$$CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot N \begin{cases} \!\!= O \\ - OH \\ - OCH_3 \end{cases}$$

Nel 1909 però Hantzsch e Picton [2] constatarono che realmente per azione degli acidi diluiti sul prodotto trinitrotoluene-alcoolato si svolge acido nitroso e ammisero che si ottengono prodotti di trasformazione, analoghi alla produzione di derivati dello stilbene, pure con ossidazione intramolecolare del gruppo metilico.

Così avviene col trinitrometaxilene e con lo stesso trinitrobenzene per azione dell'etilato sodico; i composti che si ottengono svolgono acido nitroso a contatto degli acidi, con produzione di sostanze legnose, difficili a purificare. Col trinitrobenzene simmetrico ed etilato sodico si forma probabilmente tetranitro-azossibenzene, come ebbe a constatare Lobry de Bruyn [3] scaldando il trinitrobenzene con la soda caustica diluita.

L'idrato sodico reagisce sul p-mononitrotoluene in soluzione alcoolica, secondo O. Fischer e Hepp [4], con formazione di piccole quantità di dinitrodibenzile e dinitrostilbene. Il prodotto principale della reazione è però una sostanza colorata in giallo-arancio che Fischer e Hepp chiamarono dinitrosostilbene, ma che probabilmente è dinitroazostilbene, come ammise recentemente A. G. Green [5] o, secondo me, dinitroazossistilbene.

W. Will [6] col trinitrotoluene, per azione degli alcali e contemporaneamente di agenti ossidanti, ottenne una sostanza neutra, che riconobbe essere l'esanitrodibenzile simmetrico.

(1) B., *32*, 3137 (1899).
(2) B., *42*, 2119 (1909).
(3) R., *13*, 151 (1894).
(4) B., *26*, 2231 (1893).
(5) B., *30*, 3027 (1897); *31*, 1073 (1898); Soc., *85*, 1424, 1432 (1904); *91*, 2076 (1907); *93*, 1721 (1908).
(6) B., *47*, 712 (1914).

Da quanto è stato esposto si può dedurre che ai prodotti salini descritti da Hantzsch, i quali per l'azione degli acidi non ridanno il nitrocomposto inalterato. difficilmente si può attribuire una formola di costituzione simile a quella di Angeli o di Meisenheimer. In questo caso entra in funzione anche l'azoto del nitrogruppo, il quale viene sminuito nel suo legame con l'atomo di carbonio del nucleo aromatico; oppure, col nitrogruppo, viene trasformato in complessi meno stabili. Infatti è da notare che queste sostanze esplodono tutte più o meno facilmente col semplice riscaldamento.

Azione dell'alcoolato sodico sul binitrobenzene 1 : 3. — A gr. 8,4 di metabinitrobenzene sciolti in 80 cc. di alcool assoluto si aggiunsero gr. 3,4 di sodio (3 atomi) sciolti in 20 cc. di alcool.

Si ottenne una intensa colorazione dapprima violetta e indi oscura; dopo poco si separò una sostanza che raccolta su filtro fu lavata con alcool e con etere.

All'analisi gr. 0,3684 di sostanza dettero gr. 0,1179 di Na_2SO_4.

Calc. per $C_6H_4(NO_2)_2 + C_2H_5ONa$ Na %: 9,66. Trovato: Na % 10,36.

Il binitrobenzene addiziona soltanto una molecola di alcoolato sodico anche con un grande eccesso di quest'ultima sostanza.

Gli acidi diluiti non ridanno più il nitrocomposto inalterato.

Azione dell'idrato e dell'alcoolato sodico sul 2-4-binitrotoluene. — Gr. 18,2 di binitrotoluene sciolti in 40 cc. di acetone si trattarono con 14,3 cc. di soda caustica al 28 %. Si ottenne una colorazione rossa che divenne sempre più intensa agitando continuamente il liquido. La reazione si svolse lentamente con leggiero sviluppo di calore. Per lenta evaporazione si separò una sostanza nerastra che fu purificata lavando con alcool e con etere, nei quali solventi è poco solubile.

Gr. 0,2571 di sostanza seccata nel vuoto su H_2SO_4 dettero gr. 0,0821 di Na_2SO_4.

Calc. per $CH_3.C_6H_3(NO_2)_2.NaOH$ Na %: 10,39. Trovato: Na % 10,34.

Durante la reazione si notò un leggiero sviluppo di ammoniaca; per l'azione degli acidi diluiti non si ottenne più il binitrotoluene 2,4. È molto solubile in acqua.

Gr. 11,9 di binitrotoluene sciolti in 80 cc. di alcool assoluto si trattarono con gr. 3 di sodio (2 at.) sciolti in 20 cc. di alcool.

Si ottenne subito una colorazione rosso-bruna e dopo poco tempo si precipitò una sostanza rosso-oscura che fu raccolta su filtro e lavata con alcool e con etere.

All'analisi il prodotto dette i seguenti risultati:

Gr. 0,38 di sostanza: gr. 0,1419 di Na_2SO_4.

Calcolato per $CH_3 . C_6H_3(NO_2)_2 + 2C_2H_5ONa + C_2H_5OH$, Na %: 12,36.

Trovato: Na % 12,10.

Con gli acidi diluiti non si ottiene il nitrocomposto inalterato, ma una sostanza legnosa.

Azione dell'etilato sodico sul trinitrotoluene 2-4-6. — A gr. 5 di trinitrotoluene, sciolti in 200 cc. di alcool etilico, si addizionarono gr. 0,5 di sodio sciolti in 30 cc. di alcool, ottenendo subito una intensa colorazione rosso-brunastra e uno svolgimento di calore che si moderò per raffreddamento con acqua. Si notò sviluppo di traccie di ammoniaca. Concentrando la soluzione nel vuoto si ottenne una massa cristallina rosso-oscura che fu purificata per ripetuti lavaggi con alcool ed etere, nelle quali sostanze è pochissimo solubile.

La sostanza, seccata nel vuoto su H_2SO_4 fu analizzata:

Gr. 0,3506: gr. 0,0850 Na_2SO_4.

Calc. per $CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . C_2H_5O$, Na %: 7,79. Trovato: Na % 7,91.

Sciogliendo questo sale in acqua per l'aggiunta di acido solforico diluito si ottenne una sostanza dall'aspetto legnoso. Nel liquido filtrato si ricercò l'aeido nitroso ottenendo prova positiva.

Roma. — Laboratorio Chimico della Sanità Pubblica.

Azione dei derivati del fenolo su l'etere diazoacetico

Nota II di G. CALCAGNI.

(Giunta il 10 agosto 1915).

Dopo avere esaminata l'azione dei fenoli e degli alcoli su l'etere diazoacetico [1]. ho creduto opportuno studiare l'azione sul detto etere di alcuni derivati del fenolo e di altre sostanze contenenti ossidrili con funzione acida: *p-clorofenolo, o-m p-nitrofenolo. ac. picrico, α-e β-naftolo, tribromofenolo, triclorofenolo, ac. rosolico, fenolftaleina,*

(1) Gazz. Chim. It. XLIV, p, II pag. 447 - Nota I.

alizarina e anche *l'eliantina.* E' noto come tutte queste sostanze abbiano una funzione acida e la loro forza sia molto superiore a quella dei semplici fenoli.

Per la troppo limitata solubilità nell'acqua di esse, avevo di tutte, tranne del p-clorofenolo e dell'acido picrico, di cui comodamente potetti preparare una soluzione rispett. $^N/_{10}$ e $^N/_{80}$, una soluzione satura a la temperatura ordinaria. Queste soluzioni furono preparate nel seguente modo: una certa quantità di sostanza veniva messa in recipiente di vetro di Iena con acqua per conducibilità quindi in stufa ad acqua vi si riscaldava per un certo tempo a ca. 100° agitando spesso. Si faceva raffreddare a la temp. ordinaria e si faceva deporre la sostanza; indi si misurava la conducibilità del liquido sovrastante. Questa operazione si ripeteva tante volte finchè si otteneva costanza nella conducibilità.

Di qualcuna non si potè raggiungere una costanza notevole (per es. ac. rosolico), la quale cosa mi fece supporre che il prodotto non fosse molto puro, non ostante che venisse in commercio cosi indicato. Di alcune altre si ottenne un valore molto basso della conducibilità per la piccolissima solubilità in acqua, come è facile vedere nella tabella delle conducibilità specifiche. Perciò mi limitai a fare agire sull'etere diazoacetico soltanto cinque delle suddette sostanze: p-clorofenolo, o- e p-nitro, ac. picrico ed eliantina.

L'acqua adoperata aveva la conducibilità $1,5 \times 10^{-6}$

La soluzione di etere diazoacetico fu preparata nel modo indicato nella Nota I; come anche tutte le altre norme sperimentali (apparecchio, palloncini, modo di fare le soluzioni. i miscugli, le letture, ecc.) erano perfettamente identiche a quelle esposte in detto lavoro.

Ogni volta si faceva la prova in bianco, ma solo per eccesso di scrupolo, poichè non vi è stato bisogno di introdurre correzione nelle costanti, neppure in quelle del p-clorofenolo la cui reazione è durata molti giorni. Ciò fa concludere che l'etere diazoacetico adoperato era molto puro.

Tutti i volumi letti durante le esperienze furono ridotti alla temperatura di 25° e alla pressione di 760 mm.

Le costanti furono calcolate secondo la solita formola della reazione monomolecolare.

I risultati sono esposti nelle seguenti tabelle:

TABELLA I.

Catalizzatore soluz. N/10 di p-clorofenolo; cm³ 12 di miscela a= 18,89

Tempo in minuti	a—x cm₃ di N	$K=\frac{1}{0,4343t}\lg\frac{a}{a-x}$
0	18,89	—
1490′	17,67	0,00004480
2815′	15,07	0,00008026
3880′	13,04	0,00009551
4100′	12,98	0,00009154
4590′	11,64	0,0001055
5385′	10,96	0,0001011
5695′	9,85	0,0001144
6820′	7,51	0,0001353
	Media	0,0001072

TABELLA II

Catalizzatore soluz. N/20 di ac. picrico; cm³ 10 di miscela a=12,76.

Tempo in minuti	a—x cm₃ di N	$K=\frac{1}{0.4343t}\lg\frac{a}{a-x}$
0	12,76	—
3′	7.18	0,1917
4′	5,77	0,1984
5′	4,52	0,2075
6′	3,75	0,2041
7′	2,98	0,2078
8′	2,4	0,2088
9′	1,97	0.2076
10′	1,63	0,2058
11′	1,39	0,2011
	Media	0,2061

TABELLA III.

Catalizzatore soluz. di o-nitrofefonolo; cm³ 10 di miscela a=26,36

Tempo in minuti	a—x cm₃ di N	$K=\frac{1}{0,4343t}\lg\frac{a}{a-x}$
0	26,36	—
30′	25,93	0,0005488
230′	23,24	0,0005477
325′	22,06	0,0005479
390′	21,35	0,0005405
440′	20,63	0,0005571
515′	19,69	0,0005665
	Media	0,0005485

TABELLA IV.

Catalizzatore soluz. di p-nitrofenolo; cm³ 10 di miscela a=26,26.

Tempo in minuti	a—x cm³ di N	$K=\frac{1}{0,4343t}\lg\frac{a}{a-x}$
0	26,26	—
10′	25,97	0,009947
150′	22,92	0,009069
195′	21,32	C,001069
252′	19,14	0,001255
270′	18,61	0.001275
335′	17.15	0,001272
390′	16,04	0,001264
450′	14,97	0,001249
	Media	0,001230

TABELLA V.

Catalizzatore soluz. di Eliantina; miscela cm³ 10 a=25,82.

Tempo in minuti	a—x cm³ di N	$K=\frac{1}{0.4343t}\lg\frac{a}{a-x}$
0	25,82	—
405′	17.06	0,001023
460′	15,39	0,001125
510′	13,78	0,001231
565′	12,48	0,001287
600′	11,37	0,001367
630′	10 51	0,001427
	Media	0,001226

Le concentrazioni degli H˙ che si deducono dalle costanti sono:

p-clorofenolo	K = 0,0001072	, C_H = 0,000002784
ac. picrico	K = 0,2061	, C_H = 0,005353
o-nitrofenolo	K = 0,0005485	, C_H = 0,00001425
p- »	K = 0,001230	, C_H = 0,00003195
eliantina	K = 0,001226	, C_H = 0,00003184

Questi valori C_H non sono molto sicuri, poichè è stato dimostrato che non vi è proporzionalità tra i valori di K e quelli di C_H.

Le misure di conducibilità sono state fatte con lo scopo di avere una prova della purezza delle sostanze e approssimativamente una idea della loro concentrazione. Alcune di esse (alizarina, tribromofenolo, α- e β-naftolo) hanno una conducibilità specifica molto bassa, specialmente se si sottrae da essa il valore della conducibilità dell'acqua.

La loro solubilità quindi a la temp. ordinaria è limitatissima; infatti il volume della piccola quantità di sostanza messa in presenza di acqua non variava sensibilmente; dai dati raccolti ho trovato che p. 0,51 di triclorofenolo si sciolgono a 14,2° in p. 1000 di H_2O (1), p. 0,07 di tribromofenolo a 15° si sciolgono in p. 1000 di H_2O (2),

(1) Daccomo - B. d. d. ch Gesel *18*, 1163.
(2) E. Werner - A. Ch. [6], 3, 572.

p. 0,034 di alizarina si sciolgono a 100° in p. 100 di H_2O [1], per l'α-naftolo dal valore della conducibilità si deduce che la sua soluzione era quasi $^N/_{500}$.

Nella seguente tabella non è stato sottratta la conducibilità dell'acqua, il cui valore è stato già dato.

Conducibilità specifiche a 25°		
Acido picrico	$^N/_{20}$	0.003631
p-clorofenolo	$^N/_{10}$	0,000002341
o-nitrofenolo		0,000004960
p- »		0,00001373
Eliantina		0,00001923
Naftol-α		0,00000327
» β		0,000002336
Triclorofenolo		0,000005215
Tribromofenolo		0,000003252
Alizarina		0,000001992

Il p-clorofenolo ha anch'esso una bassa conducibilità, ma la sua solubilità è tale da poterne preparare, come si è detto, una soluzione $N/_{10}$.

La velocità della reazione che si svolge tra il p-clorofenolo e l'etere diazocetico è molto piccola. Due cm³ di soluzione del catalizzatore si aggiunsero a 10 cm³ della soluzione acquosa dell' etere; così la concentrazione di quello diviene $N/_{60}$. In queste condizioni, perchè si fosse svolta la reazione completamente, occorsero circa nove giorni.

Il valore della costante va crescendo lentamente; si sarebbe potuto introdurre una correzione perchè si è fatta contemporaneamente una prova in bianco; ma non si è creduto ciò indispensabile non solo perchè la quantità di etere decomposto in questa prova durante la reazione era piccola, ma anche perchè i valori della costante non presentano notevoli differenze.

La costante è un po' più bassa di quella del fenolo (Nota I) ciò è dovuto al fatto che la soluzione di quest'ultimo era più concentrata; del resto anche con il fenolo la velocità di decomposizione si svolse con molta lentezza e la sua costante di dissociazione è poco diversa da quella del p-clorofenolo

(1) Schützenberger Plessy. - Iahresb. 1856, 633.

L'acido picrico invece agisce molto energicamente; due cm^3 della sua soluzione $N/_{80}$ si aggiunsero a 8 cm^3 di soluzione acquosa di etere e perciò la soluzione del catalizzatore divenne $N/_{100}$. La reazione si svolgeva in poco più di mezz'ora; ciò non ostante si lasciava la mescolanza nelle condizioni dell'esperienza fino al giorno successivo per determinare con precisione la concentrazione dell'etere adoperato.

La costante assume il suo valore subito e lo mantiene, come si vede nella Tabella II, quasi fino alla fine della reazione.

Si è fatta la prova in bianco, ma in questa non si è svolta traccia di azoto.

Il valore di questa costante è molto più forte che nelle altre sostanze adoperate corrispondentemente alla natura acida della sostanza, alla sua conducibilità e perciò alla costante di dissociazione che secondo Rothmund e Drucker è a 18° $1,6 \times 10^{-1}$. L'ossidrile fenolico per introduzione nella moiecola di gruppi NO_2 si dissocia più notevolmente che non il fenolo e i suoi derivati, dando H.

L'o- e il p-nitrofenolo avrebbero dovuto dimostrare un comportamento poco diverso, come hanno constatato in misure di conducibilità Ostwald [1] e Hantzsch [2] e a giudicare anche dalle costanti di dissociazione determinate da Hollemann a 25° che sono: per l'o-nitrofenolo $K=6,8 \times 10^{-8}$, per ii para- $K=6,5 \times 10^{-8}$; ma la differenza credo sia dovuta esclusivamente alla diversa solubilità in acqua da essi a la temp. ordinaria. Dalle conducibilità infatti si deduce che la soluzione del p-nitrofenolo era circa $N/_{64}$, mentre quelle dell'orto era più che $N/_{200}$.

La reazione si è svolta adoperando la stessa soluzione di etere più rapidamente con il para- nitrofenolo (in meno di 24 ore) che con l'orto (in circa 30 ore); quindi la costante di velocità del para-derivato è maggiore di quello dell'orto. Anche la conducibilità elettrica è corrispondentemente diversa.

Le costanti in entrambi i casi assumono presto il loro valore che conservano molto bene per un certo tempo: in esse non sono state introdotte correzioni.

(1) J. prak. ch. [2]. *32*, 353.
(2) B. d. d. ch. Ges. *32*, 3066.

L'eliantina adoperata è stata preparata in laboratorio per separazione dal suo sale di sodio. La sua soluzione satura a la temp. ordinaria si è comportata in modo quasi identico a quella del p-nitrofenolo; infatti il valore della conducibilità e quello della costante di velocità sono quasi coincidenti nelle due sostanze.

La reazione con l'etere diazo si è svolta in meno di 24 ore. Questa identità di comportamento deve attribuirsi anch'essa a la maggiore solubilità nell'acqua a la temp. ordinaria dei para-nitrofenolo. L'eliantina infatti ha una forza acida superiore a quella del p-nitrofenolo, perciò avrebbe dovuto esercitare un'azione catalizzatrice più notevole, se avesse avuta la stessa concentrazione. Anche E. Salm (Z. f. Elektr. 12, 99) ha trovato un valore maggiore per l'eliantina nella determinazione delle concentrazioni degli H· ioni:

metilarancio $4{,}6 \times 10^{-4}$
p-nitrofenolo $2{,}3 \times 10^{-7}$

Concludendo, le sostanze esaminate si dissociano come gii acidi e i loro H· ioni sono capaci di esercitare nn'azione catalizzatrice su l'etere diazoacetico. Per i derivati del fenolo inoltre la loro forza acida dipende dalla natura e dal numero dei gruppi introdotti nella molecola.

Asti — Lab. chimico del R. Istituto Tecnico.

Solfati anidri ($MnSO_4$ con Li_2SO_4 . Na_2SO_4 . K_2SO_4). Nota VIII di G. CALCAGNI e D. MAROTTA.

(Giunta il 10 agosto 1915).

Il solfato manganoso, secondo la temperatura alla quale cristallizza, può dar luogo a diversi idrati, con 1, 2, 3, 4, 5 e 7 H_2O. Gli idrati $MnSO_4 . H_2O$ e $MnSO_4 . 7H_2O$ costituiscono rispettivamente i minerali *Szmikite* e *Mallardite*. A 280° circa perde tutta l'acqua, a 740°, secondo K. Friedrich [1], fonde, a 860° si trasforma e si decompone a 1030°. Noi abbiamo trovato che il punto di trasformazione è circa quello indicato e si ripresenta nelle masse più ricche in $MnSO_4$

[1] Metallurgie, 7. 323.

con notevole effetto termico prima che la massa cristallizzi; esso si abbassa per aggiunta del sale alcalino. Ma non siamo riusciti a fondere $MnSO_4$; anzi non abbiamo potuto fare neanche gli ultimi miscugli dal 15 % a 0 % K_2SO_4; abbiamo tentato di fonderlo anche in corrente d'H nella ipotesi che si ossidasse.

I tre sistemi quindi si interrompono al 15 % K_2SO_4, ma se si estrapolasse la curva, questa taglierebbe l'asse delle ordinate ad una temperatura intorno ai 700°.

Il solfato manganoso fornia i seguenti solfati doppi.

Con $(NH_4)_2SO_4$ forma: un solfato anidro $2MnSO_4 . (NH_4)_2SO_4$ in cristalli cubici, riscaldando a 180-200° cinque parti di solfato di ammonio e una parte di solfato manganoso cristallizzato [1]; un solfato idrato $MnSO_4 . (NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ in cristalli monoclini rosei, isomorfo con i corrispondenti sali di Mg e Zn [2]; un solfato basico $(NH_4)_2SO_4 . 3MnO . 2SO_3 . 3H_2O$ ottenuto in prismi rombici da Gorgen [3] facendo gocciolare NH_3 in soluzione di $MnSO_4$ che contiene l'equivalente quantità di $(NH_4)_2SO_4$.

Con il solfato di sodio forma: $Na_2SO_4 . 3MnO . 2SO_3 . 4$ (oppure 5) H_2O ottenuto da Gorgen (l. c.); $Na_2SO_4 . MnSO_4$ anidro ottenuto da Gleiger [4] e i suoi idrati con $2H_2O$ preparato da Arrot [5]; con $4H_2O$ da Marignac [6] e con $6H_2O$.

F. A. H. Schreinemakers e D. J. van Prooije studiando il sistema $Na_2SO_4 . MnSO_4 . H_2O$ a 35° ottennero i seguenti sali anidri: $(MnSO_4)_9 . (Na_2SO_4)_{10}$ e $MnSO_4 . (Na_2SO_4)_3$ (C. 1913, 1, 1859).

Con il solfato di potassio forma: $K_2SO_4 . 3MnO . 2SO_3 . 3H_2O$ isomorfo col sale di ammonio (Gorgen l. c.); $K_2SO_4 . MnSO_4$ ottenuto da H. Schröder; questo sale con $2H_2O$ ottenuto in cristalli triclini da Marignac (l. c.); con $4H_2O$ in cristalli monoclini da Pierre [7].

Con il solfato di rubidio forma: $Rb_2SO_4 . 2MnSO_4$ e $Rb_2SO_4 . MnSO_4 . 2H_2O$ ottenuto, per cristallizzazione di quantità equimoleco-

(1) Lepierre C. R., *120*, 924 (1895).
(2) Lepierre, Bulletin [3] *13*, 594 (1895).
(3) C. r. d. Acc. de France, *95*, 82 (1882).
(4) Mag. Pharm., *11*, 27.
(5) Phil. Mag., *24*, 502.
(6) Ann. Min., [5] *9*, 21 (1856).
(7) Ann. Chim. Phys., [3] *16*, 239 (1839).

lari dei componenti a diluizioni diverse, da Wyrouboff [1]; lo stesso ma con $6H_2O$ fu preparato da Perrot [2].

Con il solfato di cesio forma: $Cs_2SO_4 . MnSO_4 . 6H_2O$ ottenuto da Locke in cristalli monoclini [3].

F. R. Mallet [4] ha ottenuto per fusione dei sali semplici i seguenti solfati doppi isometrici: $K_2SO_4 . 2MnSO_4$; $K_2SO_4 . MnSO_4$; Rb_2SO_4 ; $MnSO_4 . Tl_2SO_4 . MnSO_4$; i quali sono stabili a l'aria e di colore rosso-bianchi.

Il solfato di manganese forma inoltre col solfato di Mg, Zn e Cu solfati doppi, tripli e quadrupli contenenti anche i solfati alcalini e parecchie molecole di H_2O.

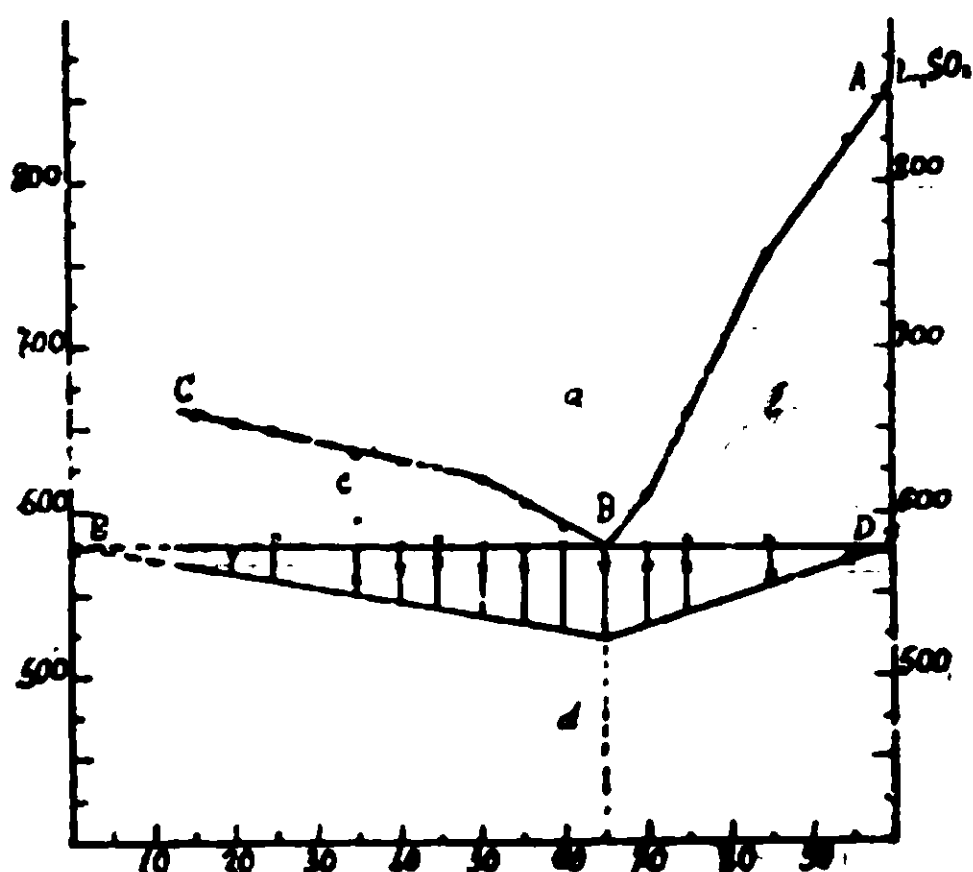
Sistema $MnSO_4 . Li_2SO_4$

I risultati sono raccolti nella tabella I e nel diagramma fig. 1.

La curva di fusione ABC è molto semplice poichè essa, come al solito, presenta soltanto un minimo alle concentrazioni 65 °/₀ Li_2SO_4 e 35 °/₀ $MnSO_4$.

TABELLA I.

Li_2SO_4 °/₀ in peso	$MnSO_4$ °/₀ in peso	Mol °/₀ Li_2SO_4	Mol. °/₀ $MnSO_4$	Temp. inizialo di cristallizz.	Temp. entettica	Temp. trasformaz. $MnSO_4$	Temp. trasformaz. Li_2SO_4
100	0	100	0	856°	—	—	585°
95	5	96,30	3,70	825	570°	—	—
85	15	88,60	11,40	755	585°	—	560
75	25	80,45	19,55	660	585	—	565
70	30	76,20	23,80	610	580	—	565
65	35	71,82	28,18	—	580°	—	565
60	40	67,30	32,70	590	580	—	—
55	45	62,65	37,35	605	580	—	565
50	50	57,85	42,15	620	580	—	565
45	55	52,89	47,11	—	585	—	570
40	60	47,78	52.22	630	580	—	565
35	65	42,49	57,51	635	595	740°	560
25	75	31,38	68,62	650	585	810	—
20	80	25,54	74,46	655	575	840	—
15	85	19,49	80,51	660	—	845	—
10	90	13,23	86,77	630?	—	—	—
0	100	0	100	?	—	?	—

(1) Bull. Soc. Franc. min.. *14,* 242 e 223 (1891).
(2) Arch. Phys. nat. Genève, [3] *25,* 675 (1891).
(3) Am. Ch. T., *27,* 459 (1902).
(4) Proceedings Chem. Soc., *15,* 227 e *18,* 198.

La temperatura eutettica, 580°, comparisce in quasi tutti i miscugli ed è superiore a quella di trasformazione di Li_2SO_4. I punti di trasformazione sono indicati con croce e si trovano sulle ordinate esprimenti le durate delle cristallizzazioni eutettiche.

Oltre al 15 % Li_2SO_4 non si è potuto andare per la facile decomposizione di $MnSO_4$; quindi il diagramma risulta così diviso:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra fase liquida e Li_2SO_4 primario;

c) » » » » e $MnSO_4$ »

d) » d'esistenza delle fasi solide β-$MnSO_4$ e β-Li_2SO_4.

Sistema $MnSO_4$ — Na_2SO_4.

I risultati sono raccolti nella tabella II e nel diagramma fig. 2.

La descrizione di questo diagramma ha presentata qualche difficoltà specialmente per la interpretazione dei fenomeni termici che presentano gli ultimi miscugli più ricchi in $MnSO_4$, il quale molto facilmente si ossida allo stato liquido in presenza di aria.

La curva di fusione ABCD presenta un massimo e un minimo.

Il minimo si presenta alla temp. eutettica di 645° e alle concentrazioni 45 % Na_2SO_4 e 55 % $MnSO_4$; l'eutettico si estende tra 24 % e 49 % ca. Na_2SO_4, cioè tra il limite del campo dei cristalli misti più ricchi in Na_2SO_4 e quello dei campo dei cristalli misti più ricchi in $MnSO_4$; questo limite è un miscuglio che corrisponde al massimo sulla curva di fusione. Questo massimo è molto schiacciato e deve corrispondere ad un composto per le seguenti ragioni: il

TABELLA II.

Na_2SO_4 % in peso	$MnSO_4$ % in peso	Mol. % Na_2SO_4	Mol. % $MnSO_4$	Temperatura iniziale di cristallizzazione	Temperatura eutettica	Temperatura di decomposiz. delle Soluz. solide	Temp. di formaz. di $MnSO_4.3Na_2SO_4$	Temperatura trasformaz. $MnSO_4$	Temperatura trasformaz. Na_2SO_4
100	0	100	0	887°	—	—	—	—	235
97	3	97,18	2,82	880	—	—	—	—	215
95	5	95,28	4,72	875	—	—	—	—	—
90	10	90,54	9,46	865	—	360	—	—	210
85	15	85,76	14.24	855	—	420	—	—	205
80	20	80,99	19,01	830	—	—	420	—	—
75	25	76,12	23,88	815	—	485	420	—	—
74	26	75,16	24,84	810	—	—	420	—	205
70	30	71.27	28,73	790	—	515	410	—	210
65	35	66,38	33,62	765	—	545	420	—	220
60	40	61,45	38,55	725	—	575	420	—	—
55	45	56,50	43,50	690	—	—	—	—	—
50	50	51,53	48,47	665	—	630	425	—	—
48	52	49,53	50,47	655	—	—	—	—	—
45	55	46,51	53,49	—	645°	—	—	—	—
43	57	44,50	55,50	650	645	—	—	—	—
40	60	41,47	58,53	665	645	—	—	—	—
35	65	36,40	63,60	685	645	—	—	—	—
30	70	31,30	68.70	705	650	—	—	—	—
25	75	26,17	73,83	715	640	—	—	780	—
24	76	25,13	74,87	715	—	—	—	800	—
20	80	21,00	79,00	715	—	—	—	845	—
15	85	15,80	84,20	710	—	—	—	845	—
10	90	10.55	89,45	685	—	—	—	850	—
0	100	0	100	?	—	—	—	?	—

miscuglio limite 24 °/$_0$ Na_2SO_4 presenta la massima fermata a 715° e non più l'effetto termico alla temp. eutettica di 645°; l'ultimo miscuglio che presenta una tenue fermata a questa temp. è quello con 25 °/$_0$ Na_2SO_4; inoltre cristallizza come un composto. Il solfato doppio che qui si è formato è di un tipo noto: $3MnSO_4 . Na_2SO_4$ e corrisponde alle concentrazioni 76,13 °/$_0$ Na_2SO_4, 23,87 °/$_0$ MnSO; quindi il massimo sulla curva di fusione deve necessariamente corrispondere a queste concentrazioni. Oltre il 20 °/$_0$ $NaSO_4$ la curva ricade e va a finire al punto di fusione di $MnSO_4$ senza passare molto probabilmente per temp. inferiore a questa. Quindi il punto di fusione di $MnSO_4$ per aggiunta di Na_2SO_4 si innalzerebbe come per i corpi isomorfi.

Lungo la curva EGIL si decompongono le soluzioni solide con formazione di un altro composto. Alla temperatura di 420° tra le concentrazioni 45 °/$_0$ e 85 °/$_0$ Na_2SO_4 si trova una serie di punti di fermata riuniti dalla linea HG. Il composto $3MnSO_4 . Na_2SO_4$, che si separa lungo la EG reagisce con la soluzione solida G e forma il composto $MnSO_4 . 3Na_2SO_4$, anch'esso di tipo noto. La prova indiscu-

tibile della sua formazione è che il miscuglio 74 % Na_2SO_4 e 26 % $MnSO_4$ presenta la massima fermata a 420°; le percentuali corrispondenti al composto sono: 26,16 % $MnSO_4$ e 73,84 % Na_2SO_4.

Lungo GI si separa dalle soluzioni solide questo composto.

Non abbiamo osservato alcun fenomeno che ci avesse fatto supporre la formazione del composto tipo glauberite. ma potrebbe anche darsi che si formi con piccolo effetto termico o che si confonda con l'eutettico. le cui concentrazioni sono poco diverse da quelle del composto $MnSO_4 . Na_2SO_4$.

Da quanto precede si conclude che il diagramma resta così diviso:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra la fase liquida e le soluzioni solide *b*;

c) Campo d'equilibrio tra la fase liquida e il composto $3MnSO_4 . Na_2SO_4$;

d) Campo d'equilibrio tra la fase liquida e le soluzioni solide *d*;

e) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *b* e il composto $3MnSO_4 . Na_2SO_4$;

f) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *b* e il composto $MnSO_4 . 3Na_2SO_4$;

g) Campo della contemporanea esistenza dei due composti $3MnSO_4 . Na_2SO_4$ e $MnSO_4 . 3Na_2SO_4$;

h) Campo d'equilibrio tra le soluzioni solide *b* e β-Na_2SO_4;

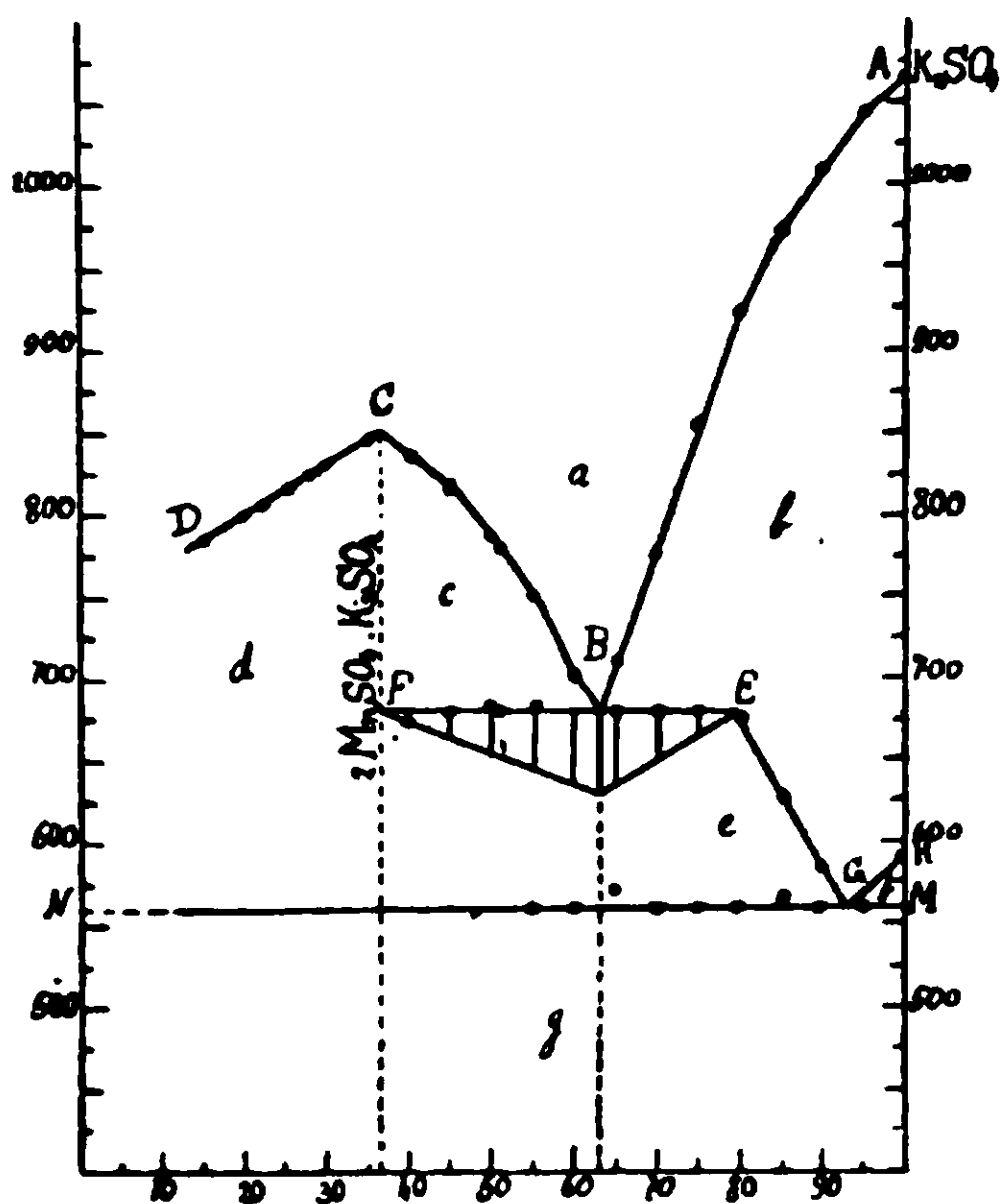
i) Campo della contemporanea esistenza dei composti formatisi e delle modificazioni β delle due componenti.

Sistema $MnSO_4 - K_2SO_4$.

I risultati sono raccolti nella tabella III e nel diagramma fig. 3.

Anche questo sistema ha presentato qualche difficoltà nella determinazione degli ultimi punti, sia per la decomposizione di $MnSO_4$, sia perchè questi punti sono un po' più elevati che negli altri sistemi e quindi l'effetto termico dovuto alla trasformazione di $MnSO_4$ era poco lontano e si confondeva col punto di fusione.

TABELLA III.

K_2SO_4 % in peso	$MnSO_4$ % in peso	Mol % K_2SO_4	Mol. % $MnSO_4$	Tem. iniziale di cristallizz.	Tem. eutettica	Temp. decomposiz. soluz. solide	Temp. trasformaz. K_2SO_4
100	0	100	0	1066°	—	—	590°
95	5	94,27	5,73	1045	—	—	560
90	10	88,63	11,37	1010	—	585	560
85	15	83,08	16.92	975	—	630	565
80	20	77,62	22,38	925	—	675	560
75	25	72,22	27,78	855	680	—	560
70	30	66,91	33,09	775	680	—	560
65	35	61,68	38,32	710	680	—	570
63	37	59,60	40,40	—	680	—	560
60	40	56,52	43,48	700	—	—	—
55	45	51,44	48,56	750	685	—	560
51	49	47,42	52,58	775	680	—	—
50	50	46,43	53,57	785	685	—	—
45	55	41,49	58,51	815	680	—	—
40	60	36,62	63,38	835	675	—	—
35	65	31,82	68,18	845	—	—	—
30	70	27.08	72,92	830	—	—	—
8	72	25,21	74,79	825	—	—	—
25	75	22,42	77,58	815	—	—	—
22	78	19,64	80,36	805	-	—	—
20	80	17,81	82,19	800	—	—	—
15	85	13,26	86,74	815	—	—	—
0	100	0	100	?	—	—	—

La curva di fusione ABCD presenta un minimo e un massimo molto ben marcato. il quale si manifesta nelle stesse condizioni del massimo del precedente sistema. Vi sono due campi di soluzioni solide, tra i quali vi è un eutettico compreso tra le concentrazioni 37 % e 80 % circa K_2SO_4. La temperatura alla quale i miscugli compresi tra questi limiti separano l'eutettico, è 680°; la massima fermata è presentata dal miscuglio con 63 % K_2SO_4 e 37 % $MnSO_4$. Da questo punto la curva risale fino in C dove presenta un massimo alla temp. di circa 850° e alle concentrazioni di 36,59 % K_2SO_4 e 63,41 % $MnSO_4$, che corrispondono al composto di tipo noto e già ottenuto per fusione delle componenti da Mallet (l. c.): $2MnSO_4.K_2SO_4$, la cui esistenza è indiscutibile. Da questa concentrazione non presenta più la fermata eutettica a 680°. La curva da C si ridiscende fino al punto di fusione di $MnSO_4$; questa componente evidentemente si comporta qui con K_2SO_4 come con Na_2SO_4 dando luogo a cristalli misti.

Lungo la EGH si decompongono le soluzioni solide.

Nelle stesse condizioni in cui si svolge l'analisi termica, si è ottenuto anche il composto $MnSO_4 . K_2SO_4$, anzi Thomsen dice che si forma con sviluppo di 990 calorie. Ma noi nessun effetto termico abbiamo osservato nei miscugli che sono nelle vicinanze di questo composto; la curva tra B e C corre in modo troppo regolare perchè si possa supporre che vi sia formazione di un composto.

Quindi il diagramma resta così diviso:

a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;

b) » d'equilibrio tra fase liquida e soluzioni solide *b*;

c) » » » » e il composto $2MnSO_4 . K_2SO_4$;

d) Campo d'equilibrio tra fase liquida e soluzioni solide *d*:

e) » d'equilibrio fra soluzioni solide *b* e il composto $2MnSO_4 . K_2SO_4$;

f) Campo d'equilibrio fra soluzioni solide *b* e β-K_2SO_4;

g) Campo della contemporanea esistenza del composto $2MnSO_4 . K_2SO_4$ e delle modificazioni β delle due componenti.

Concludendo: il solfato di manganese, $MnSO_4$, con Li_2SO_4 non forma alcun composto; con Na_2SO_4 ne forma due: $3MnSO_4.Na_2SO_4$ e $MnSO_4.3Na_2SO_4$ finora sconosciuti; con K_2SO_4 forma un solo composto: $2MnSO_4 . K_2SO_4$ che è stato già preparato.

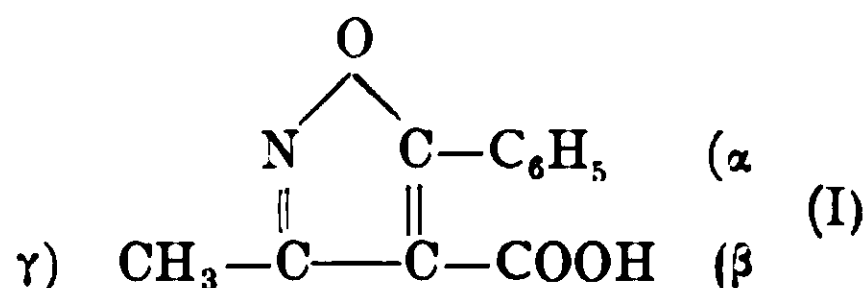
Roma — Laboratorio chimico della Sanità.

Acidi fenil-metil-isossazolcarbonici isomerici.

Nota di MARIO BETTI e REMO PACINI.

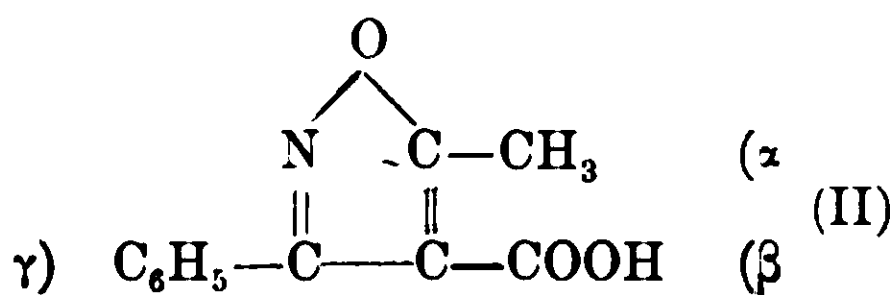
(Giunta il 4 luglio 1915).

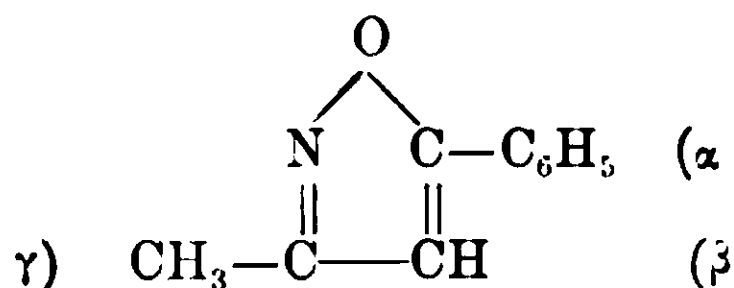
L'acido α*-fenil -* γ *metil - isossazolcarbonico:*

$$\begin{array}{lccccl} & & & O & & \\ & & N & & C-C_6H_5 & (\alpha \\ & & \| & & \| & \qquad (I) \\ \gamma) & CH_3- & C & \text{——} & C-COOH & (\beta \end{array}$$

fusibile a 157°, è stato recentemente descritto da M. Betti e L. Alessandri [1] come prodotto dell'ossidazione atmosferica del benzal-metil-isossazolone favorita dalla presenza della benzaldeide.

I due AA. tentarono poi di giungere allo stesso acido anche per altra via e cioè per azione dell'idrossilamina sull'etere benzoil-acetil-acetico, sintesi analoga a quella indicata da Claisen per l'acido dimetil-isossazolcarbonico che egli preparò per mezzo dell'idrossilamina e dell'etere diacetil-acetico [2] Ma da questa reazione ottennero invece un derivato di composizione bensì identica all'acido 157°, ma di punto di fusione (189°) e di proprietà fisiche spiccatamente diverse.

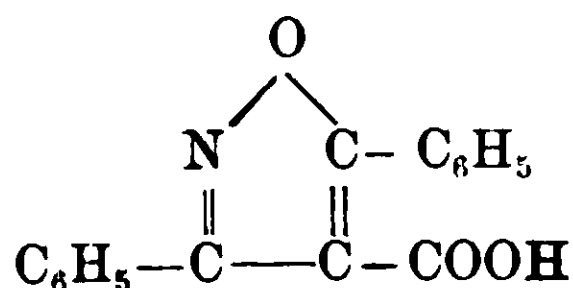
La supposizione che questo isomero fusibile a 189° rappresentasse l'acido αmetil-γfenil-sostituito:

$$\begin{array}{lccccl} & & & O & & \\ & & N & & C-CH_3 & (\alpha \\ & & \| & & \| & \qquad (II) \\ \gamma) & C_6H_5- & C & \text{——} & C-COOH & (\beta \end{array}$$

la cui formazione da idrossilamina ed etere benzoil-acetil-acetico sarebbe pure facilmente prevedibile, non istava d'accordo col fatto che tanto l'acido 157° quanto quello 189°, per soprariscaldamento, danno origine al già noto αfenil-γmetil-isossazolo:

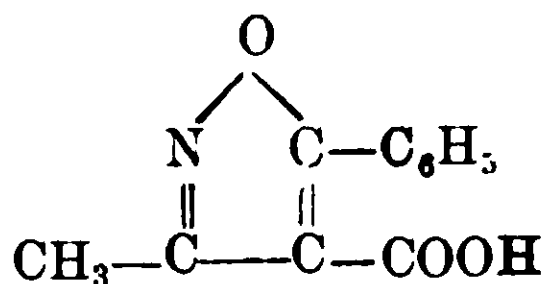
$$\begin{array}{lccccl} & & & O & & \\ & & N & & C-C_6H_5 & (\alpha \\ & & \| & & \| & \\ \gamma) & CH_3- & C & \text{——} & CH & (\beta \end{array}$$

(1) Gazz. chim. ital. *45*. I pag. 462 (1915).
(2) Lieb. Ann. d. Chem., *277*. 173 (1893).

Ora, per quanto le reazioni pirogeniche non abbiano un significato molto sicuro per stabilire la costituzione dei corpi, nondimeno la interpetrazione sopra accennata non si poteva perciò ritenere soddisfacente.

Nel frattempo altre ricerche di M. Betti e S. Berlingozzi (1) facevano conoscere che anche l'acido difenil-isossazolcarbonico:

```
           O
          / \
         N   C- C6H5
         ||  ||
 C6H5—C——C-COOH
```

può presentarsi in due forme isomeriche, per rappresentare le quali non si può certo ricorrere ai due schemi I e II, essendo i due sostituenti eguali fra loro.

Era dunque da esaminare se anche i composti 157° e 189° corrispondessero ambedue alla medesima struttura αfenil-γmetil-isossazolcarbonica:

```
          O
         / \
        N   C—C6H5
        ||  ||
 CH3—C——C—COOH
```

e stessero a rappresentare un caso di isomeria analogo a quello degli acidi difenil-sostituiti.

Gli sperimenti descritti nella Nota presente conducono appunto a tale conclusione.

Si è potuto anzitutto riconoscere che dalla ossidazione del benzalmetil-isossazolone si può avere non solo l'acido fusibile a 157° ma anche l'isomerico 189° identico a quello ottenuto da idrossilamina ed etere benzoil-acetil-acetico. Infatti l'*amide α fenil-γmetil-isossazolcarbonica*, che proviene direttamente dalla reazione di ossidazione, mentre per ebollizione *con alcali caustico diluito* dà quasi esclusivamente l'acido 157°, fatta bollire invece *con alcali concentrato* fornisce in prevalenza il derivato 189°. Ora poichè ambedue i composti possono prendere origine dalla saponificazione di questa stessa amide, così non si può ammettere che metile e fenile occupino in uno di essi posizioni diverse che nell'altro. Ciò che porta ad escludere de-

(1) Gazz. chim. ital., *45* II, pag. 151 (1915).

finitivamente per l'acido 189° la struttura α metil-γ fenil-isossazol-carbonica (II) [1].

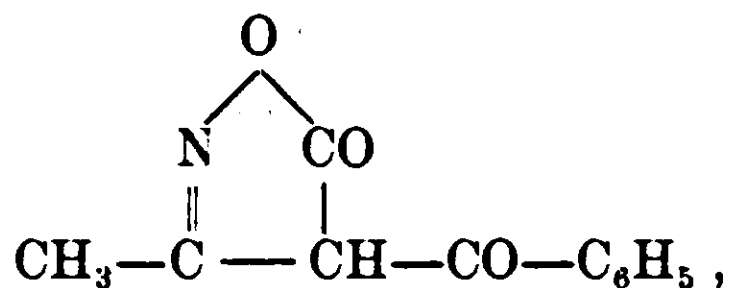
I due composti 157° e 189° oltre ad avere la stessa composizione centesimale corrispondono anche alla stessa formula molecolare:

$$C_{11}H_9O_3N.$$

Ambedue sono acidi assai forti, che decompongono i carbonati alcalini e danno sali della composizione:

$$\overset{I}{C_{11}H_8O_3NMe}.$$

Ciò fa escludere pure la possibilità che ad uno dei due composti sia da attribuirsi la formula di benzoil-metil-isossazolone:

```
         O
        / \
       N   CO
       ||  |
CH3—C —— CH—CO—C6H5 ,
```

poichè tale composto per salificarsi si deve idratare e non può dare che sali della composizione:

$$\overset{I}{C_{11}H_{10}O_4NMe}.$$

È notevole il fatto che anche in questo caso (come già pei derivati difenil-sostituiti) l'*etere α fenil-γ metil-isossazolcarbonico*, che si ottiene da idrossilamina ed etere benzoil-acetil-acetico, non fornisce che uno solo dei due isomeri, quello 189°, *tanto* se venga saponificato *con alcali concentrato, quanto con alcali diluito*, contrariamente a quanto avviene colla amide.

I sali che si ottengono rispettivamente dai due acidi 157° e 189° mostrano in qualche caso una certa rassomiglianza fra loro, ma più spesso i derivati dell'uno sono spiccatamente diversi dai corrispondenti sali dell'altro. Per gli acidi difenil-isossazolcarbonici, come fu

(1) La sintesi dei derivati isossazolcarbonici da me trovata può dunque servire anche a decidere quale sia la struttura degli acidi isossazolcarbonici preparati per azione dell'idrossilamina sugli eteri diacidil-acetici (Claisen) e contenenti in α e in γ due radicali diversi. Ciò non è privo di importanza perchè gli isossazoli dialchil-sostituiti (in α e in γ) resistono a quei processi di scissione che nei derivati monoalchilici servono a stabilire la posizione dell'alchile. Cfr. Claisen, Berichte, *36*, 3672 (1903) e *42*, 59 (1909). — M. B.

esposto a suo tempo (v. Nota citata), la rassomiglianza fra i respettivi sali era invece pressochè assoluta.

Quanto alla interpetrazione dell'isomeria di questi due acidi αfenil-γmetil-isossazolcarbonici fusibili rispettivamente a 157° ed a 189° valgono le stesse considerazioni esposte nella Nota precedente [1] a proposito degli acidi difenil-isossazolcarbonici 153° e 233° e perciò ne sarà continuato lo studio insieme con quelli.

***

Acido αfenil-γ-metil-isossazolcarbonico fusibile a 189°

Preparazione dall'amide αfenil-γmetil-isossazolcarbonica. Gr. 4 dell'amide (proveniente dall'ossidazione spontanea del benzal-metil-isossazolone sciolto nell'alcool ammoniacale) [2] si polverizzano finamente e si scaldano a bagno maria *con* 40 cm³ di *soda caustica al 33* °/₀ fino a completa soluzione e cessazione dello sviluppo di ammoniaca. Dalla soluzione, colorata in giallastro, col raffreddamento cristallizza in parte il sale sodico che, solubilissimo nell'acqua, si scioglie invece assai meno nell'alcali concentrato. Il liquido freddo, diluito con acqua fino a completa soluzione del sale cristallizzato, ed acidificato poi con acido cloridrico al 10 °/₀ dà un abbondante precipitato di fiocchi cristallini bianchi che filtrati, lavati con acqua ed essiccati fondono fra 143° e 148°. Da questo prodotto greggio, per trattamento con acqua bollente, si ricava un composto che in parte rimane indisciolto, in parte dalla soluzione ancora calda cristallizza in isquamette rosee fusibili a 188-189°. Dalle acque madri di questo col raffreddamento si separa in piccola quantità un secondo composto cristallizzato in ciuffi di prismetti quasi bianchi fusibili a 156-157° (Vedi più avanti: Acido fusibile a 157°).

Il prodotto fusibile a 188-189°, per quanto pochissimo solubile nell'acqua bollente, nondimeno polverizzato e fatto bollire a lungo passa in soluzione e col raffreddamento ricristallizza in lunghi prismi aciculari. E' assai solubile a caldo nell'acido acetico glaciale e ne cristallizza col raffreddamento: nel benzolo è invece poco solu-

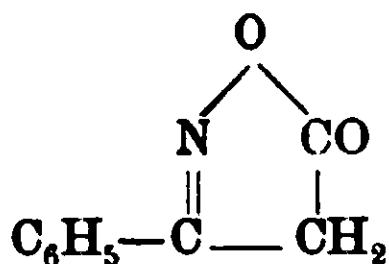
(1) Gazz. chim. ital. *45*, II, pag. 155, (1915).
(2) Cfr. Gazz. chim. ital. *45,* I, pag. 465 (1915).

bile. E' solubile a freddo nel fenolo liquido. Si purifica dall' alcool bollente dal quale si ottiene in prismi massicci, incolori, lucenti. fusibili a 189°.

Analisi.	Sostanza gr. 0,2184;	CO_2 gr. 0,5256;	H_2O gr. 0,0930
	Trovato °/₀	C 65.63	H 4.73
	Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$	C 65,02	H 4,43.

La composizione e le proprietà di questo composto corrispondono pienamente a quelle dell'acido preparato *dall'etere fenil-metil-isossazolcarbonico.* Come fu esposto a suo tempo, questo etere isossazolico, che si forma direttamente da idrossilamina ed etere benzoil-acetil-acetico ([1]), *saponificato con soda caustica « non troppo diluita »* fornisce l'acido corrispondente fusibile a 189°. Un campione dell'acido così preparato, mescolato intimamente con eguale porzione di quello sopra descritto ottenuto dall'amide, fondeva pure a 189°.

L'etere fenil-metil-isossazolcarbonico, invece che con soda caustica non troppo diluita (15 °/₀) fu anche *saponificato con soda caustica al 33* °/₀ ma se ne ottenne parimente l'acido fusibile a 189°.

([1]) Gazz. chim. ital. *45,* I, pag. 468 (1915). — Nota. Nell'occasione delle diverse preparazioni dell'etere fenil-metil-isossazolcarbonico fu notato che qualche volta purificando il prodotto greggio per cristallizzazione dall' alcool, insieme ai grossi cristalli dell'etere, prismatici, incolori e fusibili a 52° si formavano altri cristalli pure prismatici e massicci ma di color giallo citrino e fusibili a 152°. Questo composto si può separare facilmente dall'etere isossazolcarbonico macinando a freddo il prodotto greggio con soda caustica al 20 °/₀, che scioglie i cristalli gialli, e poi filtrando. Sul filtro rimane l'etere fusibile a 52°; dal liquido filtrato, acidificato con acido cloridrico, precipita il composto discioltosi. Questo, purificato ed analizzato, risultò essere *fenilisossazolone* (p. fus. 152°):

Analisi.	Sostanza gr. 0,3101;	CO_2 gr. 0,7612;	H_2O gr. 0,1243
	Trovato °/₀	C 66,95	H 4,45
	Calcolato per $C_9H_7O_2N$	C 67,08	H 4,35.

Con cloruro ferrico si ha la colorazione violetta caratteristica del fenil-isossazolone.

Come è facile intendere l'etere benzoil-acetil-acetico durante il trattamento coll'idrossilamina in piccola parte subisce il distacco del gruppo acetilico e si trasforma in etere benzoil-acetico. Questo coll'idrossilamina dà poi il fenil-isossazolone.

Peso molecolare. — Per la limitata solubilità di questo composto nei solventi più comunemente impiegati per l'ebullioscopia non si potè determinarne il peso molecolare con tale metodo, ma fu determinato invece crioscopicamente con una soluzione nel fenolo (costante = 72):

Sostanza gr. 0,4060; Solvente gr. 20,9; $\Delta = 0^0,70$.

P. M. — Trovato: 200 — Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$: 203.

Sale d'argento. = Gr. 1 di acido (P. M. 203) si sciolgono in 5 cm^3 di soda caustica normale. La soluzione, di reazione neutra, trattata con nitrato di argento dà un precipitato bianco fioccoso che si filtra e si lava con acqua fino a totale eliminazione del nitrato d'argento aggiunto in eccesso. Dopo essiccazione nel vuoto in presenza di acido solforico si analizza:

Sostanza gr. 0,2904; Ag gr. 0,1004.

Trovato %: Ag 34,57; Calcolato per $C_{11}H_8O_3NAg$: Ag 34,84.

(Per $C_{11}H_{10}O_4NAg$ si calcola %: Ag 32,93).

Per escludere il dubbio che nella salificazione l'acido 189° possa aver subita una qualche trasposizione molecolare, come talora accade, circa 0,2 gr. di sale d'argento mantenuti in sospensione in poca acqua furono sottoposti all'azione doll'idrogeno solforato. Il sale annerisce e si decompone. Si filtra, si svapora il filtrato quasi fino a secco, si riprende il residuo con poco alcool tiepido e col raffreddamento cristallizza l'acido 189° immutato.

Acido αfenil-γ-metil-isossazolcarbooico fusibile a 157°.

Dall'amide αfenil-γmetil-isossazolcarbonica, che con soda caustica al 33 % abbiamo visto fornisce l'acido fusibile a 189°, per riscaldamentò con la quantità corrispondente di *soda caustica molto diluita* (1 %), si ottiene invece un composto fusibile a 157°, poco solubile nell'acqua fredda, ma discretamente solubile all'ebullizione, solubile nell'alcool anche a freddo, nel benzolo e nell'acido acetico glaciale. È l'acido αfenil-γmetil-isossazolcarbonico già altra volta descritto [1]. Sottoposto di nuovo ad analisi dette il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,3336; CO_2 gr. 0,7951; H_2O gr. 0,1390.

Trovato %; C 65,00; H 4,63.

Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$: C 65,02; H 4,43.

[1] Cfr. Gazz. chim. ital., *45*, I, pag. 466 (1915).

Fu poi provato se *dall'etere fenil-metil-isossazolcarbonico*, che saponificato con soda caustica non troppo diluita ed anche con soda caustica al 33 %₀ dà l'acido 189°, per saponificazione *con soda caustica diluita* si ottenesse analogamente l'acido 157°. A tale scopo a gr. 2,11 di questo etere furono aggiunti 10 cm^3 di soda caustica normale e 5 cm^3 di alcool ordinario e si fece bollire a ricadere scaldando a fiamma diretta per circa 3 ore. Acidificando poi con acido cloridrico si ebbe un precipitato fioccoso che cristallizzato dall'alcool fonde anche esso a 189°. Concentrando frazionatamente le acque madri non si riscontrò l'acido 157° neppure in minima quantità.

Dall'etere fenil-metil-isossazolcarbonico non si può dunque ricavare che l'acido fusibile a 189°, mentre dall'amide si hanno ambedue gli acidi isomerici.

Peso molecolare. — Fu determinato per ebullioscopia con una soluzione nel benzolo (costante = 26):

Sostanza gr. 0,3831; Solvente gr. 32,40; $\Delta = 0^0,16$.

P. M. — Trovato: 192 — Calcolato per $C_{11}H_9O_3N$: 203.

Sale d'argento. — Un grammo di acido (P. M. 203) fu sciolto in 5 cm^3 di soda caustica normale. Anche in questo caso la soluzione, di reazione neutra, fu precipitata con nitrato d'argento in leggero eccesso ed il precipitato filtrato, lavato ed essiccato fu poi analizzato:

Sostanza gr. 0,2082: Ag gr. 0,0726.

Trovato %: Ag 34,87; Calcolato per $C_{11}H_8O_3NAg$: Ag 34,84.

(Per $C_{11}H_{10}O_4NAg$ si calcola %: Ag 32,93).

Anche da questo sale d'argento per decomposizione con idrogeno solforato si ottenne nuovamente l'acido fusibile a 157° immutato.

Sali dei due acidi 189° e 157° — Confronto.

Furono ottenuti per doppia decomposizione dalle soluzioni dei rispettivi sali sodici. Queste furono preparate sciogliendo un grammo di ognuno del due acidi respettivamente in 5 cm^3 di soda caustica normale, così da avere liquidi di reazione neutra.

La soluzione del sale sodico dell'**acido 189°** dà colle soluzioni di:

Nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso solubile all'ebollizione in molta acqua;

Cloruro di calcio nessun precipitato;

Cloruro di bario nessun precipitato;

Solfato di rame un precipitato di colore *azzurro chiaro* insolubile anche all'ebollizione;

Cloruro mercurico un debole inalbamento e col riposo un precipitato gelatinoso bianco;

Acetato neutro di piombo un precipitato bianco polverulento quasi insolubile anche all'ebollizione:

Cloruro ferrico un precipitato di color *giallo paglierino* insolubile anche all'ebollizione;

Nitrato cobaltico nessun precipitato, colorazione rosea del liquido;

Solfato nichelico colorazione verde senza precipitato.

La soluzione del sale sodico dell'**acido 157°** dà colle soluzioni di:

Nitrato d'argento un precipitato bianco fioccoso solubile all'ebollizione in molta acqua;

Cloruro di calcio nessun precipitato; col riposo cristallizzano ciuffi di aghi bianchi;

Cloruro di bario nessun precipitato; col riposo cristallizzano degli aghi:

Solfato di rame un precipitato di color *giallo solfo* insolubile anche all'ebollizione;

Cloruro mercurico nessun precipitato;

Acetato neutro di piombo un precipitato bianco fioccoso solubile all'ebollizione e che ricristallizza col raffreddamento;

Cloruro ferrico un precipitato di color *rosso fegato* insolubile anche all'ebollizione;

Nitrato cobaltico un precipitato di color roseo poco solubile anche facendo bollire;

Solfato nichelico precipitato di color verde pomo poco solubile anche all'ebollizione.

Siena — Laboratorio di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Sul dosamento del tiofene nel benzolo

Nota di O. PAOLINI e B. SILBERMANN

(Giunta il 3 agosto 1915).

La capacità dei sali di mercurio di sostituire direttamente l' idrogeno legato ad atomi di carbonio venne scoperta da Volhard ([1]) che studiò in questo senso anche il tiofene. Agitando questa sostanza con soluzione di sublimato (in presenza di acetato sodico) egli ottenne due composti. per sostituzione di uno o di due atomi di idrogeno del tiofene mediante -HgCl ; ma non potè separare quantitativamente come composto mercurico il tiofene, e ciò probabilmente a causa della debole idrolizzazione del cloruro mercurico nell' acqua ([2]).

Meglio si prestano invece quei sali mercurici, quali acetato, solfato o nitrato, che l'acqua decompone profondamente. Così Denigès ([3]) aveva già proposto la reazione col solfato pel dosamento del tiofene nel benzolo, avendo ottenuto, a seconda del solvente adoperato (acqua o acetone), due differenti combinazioni che riteneva prodotti di addizione del tiofene con solfato basico di mercurio, ma che secondo Dimroth sarebbero da considerarsi piuttosto quali prodotti di sostituzione del mercurio.

L'impiego dell'acetato mercurico, consigliato dal Dimroth per la facilità e rapidità della reazione, che si effettua facendo bollire a ricadere per 1[2 ora il benzolo in esame con la soluzione acquosa del sale, passò nella letteratura come metodo di Dimroth pel dosamento del tiofene, calcolandosi le percentuali di quest'ultimo secondo la formula attribuita dall'autore al composto mercurico ottenuto.

$$C_4H_2S\,(HgO\,.\,CO\,.\,CH_3)\,Hg\,.\,OH,$$

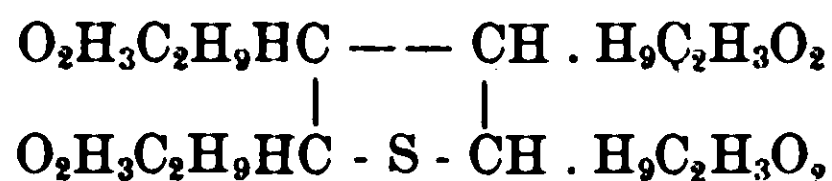
di un dimercuri-ossi-acetato di tiofene: e ciò tanto più, che un controllo del metodo, eseguito da Liebermann e Pleus ([4]) con 3 miscu-

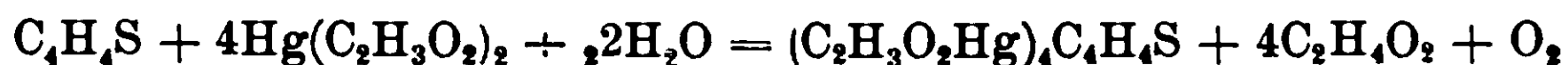
([1]) Volhard. Annalen, *267*, 172.
([2]) Dimroth. Berichte *32*, 758.
([3]) Denigès, Compt. rend. *120*, 628, 781. Bull. Soc. chim. *15*, 1064.
([4]) Liebermann e Pleus, Berichte *37*, 2463.

gli di benzolo-tiofene a composizioni note aveva fornito valori soddisfacenti.

Ma Schwalbe (¹) esaminando secondo tale metodo con grande accuratezza un certo numero di diverse qualità di benzolo, non riuscì ad ottenere risultati coincidenti, giungendo invece a precipitati, dai quali calcolando in base alla formula di Dimroh, la quantità di tiofene superava di 40 °|₀ i valori teorici. Determinando poi nel prodotto di Dimroth la percentuale di zolfo (analisi omessa dal Dimroth) e trovandovene 2,7-2,8 °|₀ invece del 5.75 °|₀ richiesto, Schwalbe mise in dubbio la esattezza della formula di Dimroth e altresì quella delle ricerche di Liebermann e Pleus, ma ad alcun'altra conclusione non potè giungere pel dosamento del tiofene.

Nè più fortunato è stato a questo riguardo uno di noi (Paolini), quando alcuni anni or sono (²) sul tiofene ha fatto agire una soluzione acquosa *satura a freddo* di acetato mercurico. Al prodotto ottenuto, in apparenza identico a quello di Dimroth, e che forniva dati analitici notevolmente approssimati a quelli richiesti da un tetramercuri-derivato, venne attribuita la formula

$$\begin{array}{l} O_2H_3C_2H_9HC \text{ --- } CH \,.\, H_9C_2H_3O_2 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ O_2H_3C_2H_9HC - S - CH \,.\, H_9C_2H_3O_2 \end{array}$$

ammettendosi una soluzione dei doppi legami, secondo l'equazione, data tuttavia con riserva e solamente in via di probabilità:

$$C_4H_4S + 4Hg(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O = (C_2H_3O_2Hg)_4C_4H_4S + 4C_2H_4O_2 + O_2$$

L'ossigeno liberato avrebbe poi ossidato una parte del tiofene disponibile, giustificandosi così il rendimento oltremodo basso in composto tiofen-mercurico (intorno al 50 °|₀), senza che però potesse isolarsi un supposto prodotto di ossidazione dalla rimanente soluzione acquosa. Di fronte all'incertezza di questi risultati la quistione del desamento del tiofene dovevasi considerare come aperta.

Avendo noi ora ripreso queste ricerche riteniamo di essere giunti alla risoluzione del problema.

(¹) Schwalbe, Berichte, *38*, 2208.
(²) Paolini, Gazzetta Chimica, *37*, I, 58.

***

In primo luogo era nostro intendimento di passare dal composto mercurico, da uno di noi precedentemente ottenuto. ad un derivato tretrajodurato che per l' alta percentuale di jodio e per la supposta assenza dei doppi legami avrebbe fatto intravedere una azione importante terapeutica. Per tale trasformazione ci siamo avvalsi dell'osservazione fatta da Dimroth ([1]) a proposito delle sue ricerche sui prodotti di sostituzione aromatici del mercurio, che cioè il residuo -Hg-Alog.. unito alla molecola organica, si lascia rimpiazzare con somma facililà da alogeno.

Il nostro composto tiofen-mercuri-acetico è stato quindi dapprima trasformato, nel modo precedentemente descritto ([2]) in derivato cloromercurico per azione della soluzione di cloruro sodico, e questo poi agitato, in forma di polvere finissima, a freddo con soluzione di jodio in joduro potassico.

La sostituzione di jodio avviene subito e assai blandamente secondo lo schema

$$R . HgC_2H_3O_2 \xrightarrow{+NaCl} R . HgCl \xrightarrow{+J^2} R.J + HgJCl$$

Ma con nostra sorpresa osservammo che la quantità di jodio consumata era costatemente inferiore a quella calcolata per un tetramercuriderivato; così ad es. bastavano 5 gr. di jodio (di fronte a gr. 7 preveduti) per la trasformazione completa di 7 gr. del composto cloromercurico in jododerivato del tiofene. Epperò quest'ultimo si è appalesato qualc mescolanza di due corpi distinti, dei quali uno è il *dijodotiofene,* da tempo noto e preparato da Volhard ([3]), fondendo a 40,5^0 e presentando anche le altre proprietà del prodotto di Volhard, forma cristallina, odore, solubilità ecc.; l'altro è il *tetrajodotiofene,* finora non descritto, dal punto di fusione 198^0. La separazione dei due composti è stata fatta mediante acido acetico glaciale caldo che asporta tutto il dijodotiofene. Abbiamo avuto un rendiménto di circa 70 $^0/_0$ di bijodio-e circa 30 $^0/_0$ di tetraiodo-tiofene.

Dato il modo blando e rapido in cui procedono le reazioni dal composto tiofen-mercuri-acetico sino ai jodotiofenı, talchè non è ammissibile neppure l'eliminazione di jodio dal tetrajodotiofene già for-

([1]) Dimroth, Berichte *35,* 2033.
([2]) Paolini, Gazzetta chimica, *37*, I, 58.
([3]) Volhard, Annalen, *267*, 172.

mato onde spiegare la formazione del dijododerivato, l'interpretazione più ovvia del nostro risultato è quella di considerare già il precipitato mercuri-acetico come un miscuglio bi- e tetrasostituiti dell'acetato mercurico, e cioè col mercurio legato direttamente al carbonio del nucleo tiofenico, a legami *inalterati*, non già di idroderivati, la cui genesi richiederebbe la soluzione dei doppi legami.

Non è improbabile che le proporzioni di questi due composti nel precipitato che si ottiene, quando si operi sul tiofene con la soluzione acquosa dell'acetato mercurico, siano variabili, potendo prevalere o l'uno o l'altro a seconda delle condizinni di temperatura, di concentrazione ehc. A questo almeno accennerebbero i divergenti risultati di esperienze e di analisi fatte a parecchi anni di distanza. Certo si è che il prodotto ora sperimentato essendo formato da circa 70 % di bimercuri aceto-tiofene, di fronte a soli 30 % del tetramercuri-aceto-derivato; contiene quasi tutto il tiofene adoperato, per cui non è sostenibile l'ipotesi precedentemente invocata di una parziale ossidazione di questa sostanza di partenza per chiarire un rendimento che sembrava troppo basso in composto tetramercurico esclusivamente.

Comunque sia, abbiamo potuto dimostrare che variando la condizione di esperienza e principalmente cambiando solvente, si elimina l'inconveniente cennato di ricavare un miscuglio, pervenendosi invece alla preparazione del puro derivato tetra-mercuri-acetico.

Tetra-mercuriacetato di tiofene.

$$\begin{array}{l} C_2H_3O_2Hg\,.\,C \text{ --- } C\,.\,HgC_2H_3O_2 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\;\; \| \\ C_2H_3O_2Hg\,.\,C - S\; C\,.\,HgC_2H_3O_2 \end{array}$$

Grammi 9,5 (un po' più del calcolato) di ossido mercurico si sciolgono in 15 cc. di acido acetico glac.; si filtra e si aggiunge al filtrato, ancora caldo, una soluzione di gr. 0,84 di tiofene (1/100 di in 5 cc. di acido acetico. La soluzione limpida viene ora riscaldata per 1/4 d'ora sul bagno maria bollente e poi lasciata a riposo per alcune ore, durante le quali si va formando un abbondante precipitato bianco. Aggiungendo poi l'ugual volume d'acqua e filtrando, il precipitato si lava con acqua sino a reazione negativa del mercurio nel filtrato; disseccato pesa gr. 11, onde il rendimento risulta del 98 %.

Questo composto è insolubile in tutti i solventi, tranne dell'acido acetico glaciale, in cui, a caldo, si discioglie nel rapporto di circa 1:5.

Solfo (Carius): Sostanza gr. 0,6614. Solfato di bario raccolto gr. 0,1320.

Trovato 2,85 °|₀ — Calcolato 2,86 °|₀.

Il Tetramercuriacetato di tiofene cosi ottenuto è affatto esente dal composto di mercuri-acetico, dappoichè trasformandolo dapprima, secondo Paolini, in composto cloromercurico, se ne può ricavare quantitativamente il tetrajodotiofene.

Tetrajodotiofene. C_4J_4S.

Grammi 10 di tetramercuricloruro di tiofene secco e finamente stacciato, si agitano a freddo con una soluzione di gr. 10 di iodio e gr. 20 di ioduro potassico in acqua, sino a decolorazione di tutto lo iodio. Il tetraiodotiofene separato si raccogiie, si lava sul filtro con soluzione di ioduro potassico, poi con acqua, e si dissecca infine in essiccatore. Pesa gr. 5,5 invece del calcolato 5,8.

Cristallizza dal tetracloruro di carbonio (1.40) in polvere cristallina che fonde a 198°. Ha colore leggermente giallognolo, ma non odore nè sapore. Si scioglie difficilmente in tetracloruro di carbonio, facilmente nel solfuro di carbonio, mentre è insolubile in tutti gli altri solventi.

Analisi: Gr. 0,1936 di sostanza diedero gr. 0,3070 di Ag.J.

Calcolato: Iodio, 86,06 °|₀ Trovato: Iodio 85,74 °|₀.

Peso molecolare in CCl_4: Gg. 0,4954 in gr. 39,2 di CCl_4 innalzarono il punto d'ebollizione di 0,1°.

Calcolato 588; Trovato 606.

Di fronte a questi fatti osservati ci siamo occupati di nuovo della determinazione quantitativa del tiofene nel benzolo ed abbiamo elaborato il seguente

Metodo pel dosamento del tiofene

il quale, provato con varii miscugli artificiali di benzolotiofene (dall'1 al 0,05 °|₀ di tiofene) ha dato eccellenti risultati distinguendosi per semplicità e rapidità.

Dopo avere dapprima disciolto un po' più della quantità calcolata di ossido mercurico nel peso doppio di acido acetico glac., si raffredda lasciando pur depositare l'acetato mercurico. Indi si ag-

giunge il benzolo, in esame pel dosamento del tiofene, e si riscalda sul b. m. all'ebollizione, a ricadere, per circa 15 minuti. Il precipitato formato, costituito solamente da tetramercuriacetato di tiofene, si raccoglie dopo raffreddamento del benzolo, si lava più volte con etere, si asciuga a 100° e si pesa:

Dosamento di controllo:

1. Da 100 grammi di benzolo all'1 % di tiofene:

Precipitato mercurico gr. 12,8 corrisp. a gr. 0,96 di tiofene.

2. Da 100 gr. di benzolo al 0,5 % di tiofene:

a) Composto mercurico gr. 5,6 corrisp. a 0,42 di tiofene

b) » » » 6,0 » » 0,46 »

3. Da 100 gr. di benzolo al 0,1 % di tiofene:

Precipitato gr. 1,32 corrispondenti a gr. 0.1 di tiofene

4. Da 100 gr. di benzolo al 0,05 % di tiofene:

Precipitato gr. 0,6 corrisp. a gr. 0,045 di tiofene.

Roma — Istituto di chimica farmaceutica della R. Università, Agosto 1915.

Sul propilfenilchetone (1)

Nota di E. GRAZIANO.

Poichè su questo chetone sono discordi i dati della letteratura essendo da alcuni descritto come una sostanza liquida, da altri come

(1) Il propilfenilchetone, ritenuto sino al 1910 come sostanza liquida nelle ordinarie condizioni di temperatura e non facilmente solidificabile, venne da Senderens descritto come corpo solido, fusibile a 8°,5 e bollente a 229° a 746 mm. di pressione. Egli lo ottenne solido in ghiaccio fondente soltanto con aggiunta di germi cristallini di acetofenone o propiofenone. Il propilfenilchetone ottenuto da Graziano in quantità rilevante col metodo di Friedel e Crafts (modificazione di Perrier) solidifica spontaneamente e completamente in ghiaccio fondente e la temperatura alla quale esistono in equilibrio la fase liquida e la solida è di 11°. Bolle a 231° a 727,233 mm. di pressione a 0° e possiede la densità $\left(D^{15°}_{4°}\right)$ di 0,992. I dati di Graziano ottenuti operando con molta cura su grande quantità di sostanza si possono ritenere come definitivi. È pure importante nel lavoro del Graziano la determinazione della configurazione dell'ossima del propilfenilchetone colla trasformazione di Beckmann e l'azione dell'acido nitrico sullo stesso chetone.
G. Charrier

sostanza solida nelle condizioni ordinarie di temperatura ([1]), credetti utile di preparare questo composto e di purificarlo accuratamente per determinarne con certezza le costanti fisiche, e ottenerne alcuni derivati non ancora noti. Inoltre volli tentare di ottenere da esso l'etilfenildicbetone $CH_3 . CH_2 . CO . CO\, C_6H_5$ per azione dell'acido nitrico colla reazione colla quale Fileti e Ponzio ([2]) prepararono numerosi dichetoni.

Il propilfenilchetone può venir ottenuto in modo conveniente o colla sintesi di Friedel e Crafts ([3]) per azione del cloruro di butirile sul benzolo o per distillazione secca del butirato e benzoato di calcio in proporzioni equimolecolari.

La maggior parte del propilfenilchetone necessario alla mie esperienze venne preparata secondo la modificazione di G. Perrier ([4]) del metodo di Friedel-Crafts.

Il prodotto di prima distillazione venne ancora sbattuto con soluzione di idrato sodico al 30 % indi con acqua distillata e poi rettificato più volte.

Da gr. 106 di cloruro di butirile ottenni gr. 60 di chetone bollente a temperatura costante e solidificabile facilmente in ghiaccio fondente.

Il propilfenilchetone è costituito da una sostanza solida cristallizzata, incolora, fusibile a 11° e bollente a 231° (H_0=727.233; colonna nei vapori). $D^{15°}_{4°}$=0,992.

Si ottiene facilmente allo stato solido immergendo il recipiente in cui è contenuto in ghiaccio fondente.

Gr. 0.2792 di sostanza fornirono gr. 0,8284 di anidride carbonica e gr. 0,2092 di acqua. Cioè su cento parti:

Calcòlato per $C_{10}H_{12}O$ Carbonio 81,03 Idrogeno 8.16.

Trovato Carbonio 80,91 Idrogeno 8.32.

([1]) Schmidt e Fieberg B., *6*, 498 (1873); Popow, B. *6*, 560 (1873); Burcher A. ch., (V), *26*, 467 (1882); Baeyer e Perkin, B *16*, 2131 (1883); Klages, B., *32*, 1557 (1899); Claisen, B. *38*, 698 (1905); Senderens, C. R., *150*, 1336 (1910).

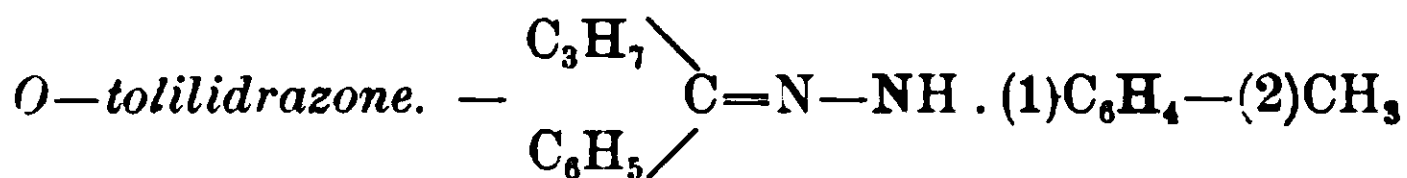
([2]) G. *24*, (II) 290 (1894); G. *25*, (I) 233 (1895): G. *26*, (I) 423 (1896); G. 27 (I) 255 (1897).

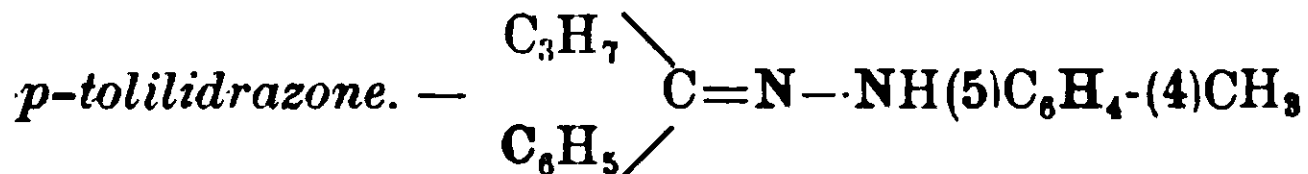
([3]) A. Ch. (VI) *1*, 518.

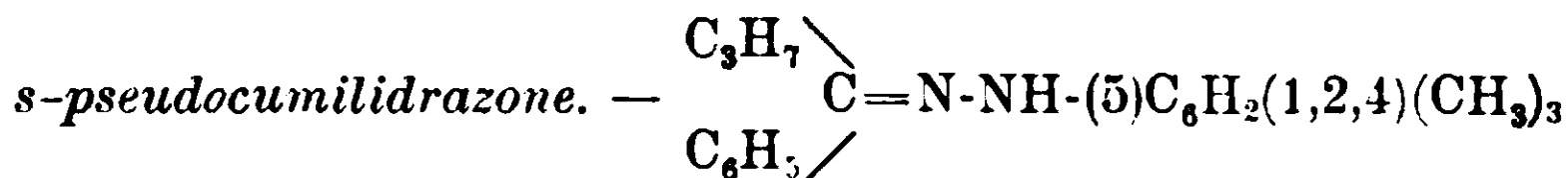
([4]) B. *33*, 815 (1900).

Il propilfenilchetone ha un gradevole odore aromatico e a lungo andare, specialmente se lasciato alla luce, si colora in giallo, probabilmente per la formazione di prodotti di resinificazione. E' pressochè insolubile in acqua, solubile in alcool etilico, alcool metilico, cloroformio, benzolo, acido acetico, etere solforico, meno solubile in etere di petrolio e dà con acido solforico concentrato una soluzione molto fluorescente. Per distillazione secca di una miscela di benzoato e butirato di calcio ottenni pure il propilfenilchetone, però con minor rendimento e con maggiore difficoltà di purificazione. Il propilfenilchetone vénne descritto dapprima come un liquido bollente a temperature variabili secondo gli autori, (vedi loco citato), ma non solidificabile neppure in miscuglio frigorifero; ultimamente Senderens [1] lo descrisse ceme una sostanza che cristallizza nel ghiaccio fondente per aggiunta di un cristallo di acetofenone o di propriofenone e si presenta sotto forma di lamelle bianche fusibili a 8°,5 e bollenti a 229° sotto 746 mm. $D^{0°}_{4°} = 1{,}001$.

Alcuni nuovi derivati del propilfenilchetone.

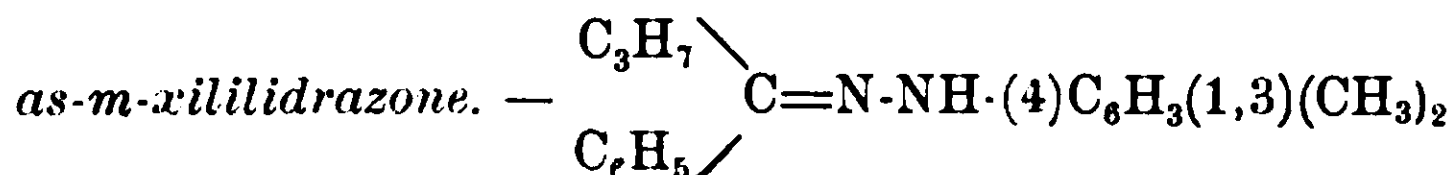
O—tolilidrazone. — $\begin{matrix} C_3H_7 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} C{=}N{-}NH\,.\,(1)C_6H_4{-}(2)CH_3$

Si ottiene questo composto trattando una soluzione alcoolica del chetone con quantità equimolecolari di cloridrato di o-tolilidrazina ed acetato sodico cristallizzato. E' un olio insolidificabile in miscuglio frigorifero.

p-tolilidrazone. — $\begin{matrix} C_3H_7 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} C{=}N{-}NH(5)C_6H_4{-}(4)CH_3$

Si prepara questo composto trattando una soluziono alcoolica del chetone con quantità equimolecolari di cloridrato di p–tolilidrazina e acetato sodico cristallizzato. Si separa così sotto forma di massa solida. E' solubile in alcool ed etere e cristallizza in aghetti incolori o leggermente giallognoli fusibili a 72°. E' abbastanza stabile in soluzione alcoolica od eterea, pochissimo stabile allo stato solido cristallizzato.

s-pseudocumilidrazone. — $\begin{matrix} C_3H_7 \diagdown \\ C_6H_5 \diagup \end{matrix} C{=}N{-}NH{-}(5)C_6H_2(1,2,4)(CH_3)_3$

(1) C. R. *150*, 1336 (1910).

Facendo agire quantità equimolecolari di cloridrato di s-pseudocumilidrazina ed acetato sodico cristallizzato su una quantità equimolecolare di chetone in soluzione alcoolica. si separa questa sostanza sotto forma di massa biancastra apparentemente cristallina.

E' solubile in alcool e cristallizza da questo in aghetti incolori o leggermente giallognoli fusibili a 105°. E' abbastanza stabile in soluzione alcoolica, pochissimo stabile allo stato solido cristallizzato.

as-m-xililidrazone. — $\begin{matrix} C_3H_7 \searrow \\ C_6H_5 \nearrow \end{matrix} C{=}N\text{-}NH\cdot(4)C_6H_3(1,3)(CH_3)_2$

Si ha questa sostanza trattando una soluzione alcoolica del chetone con cloridrato di as-m-xililidrazina e acetato sodico cristallizzato in quantità equimolecolari. E' solubile in alcool dal quale cristallizza iu aghetti incolori o leggermente giallognoli. In soluzione alcoolica è abbastanza stabile, allo stato solido cristallizzato, separato dalle acque madri si altera rapidamente, tanto che non ne potei determinare il punto di fusione.

Ossima. — $CH_3 . CH_2 . CH_2 . C(=N\text{-}OH)\text{-}C_6H_5$.

Di questo composto già da altri preparato (1) e fusibile a 49°, ho voluto determinare la configurazione nello spazio stabilendo colla trasposizione di Beckmann, se esso rappresenti la forma sin o la la forma anti.

Si ottiene l'ossima facendo agire su una soluzione alcoolica di gr. 6 di chetone, gr. 14 di cloridrato di idrossilamina in soluzione acquosa e gr. 29,6 di carbonato sodico anidro.

Si lascia a se sino a cessazione dello sviluppo dell'anidride carbonica, indi si evapora l'alcool ed il residuo si estrae con etere. Dalla soluzione eterea seccata con solfato sodico anidro si ha per evaporazione dell'etere, la propilfenilchetossima allo stato impuro sotto forma di massa solida colorata in rosa.

Dopo averla pressata più volte, la si cristallizza dall'etere o meglio dall'etere di petrolio, dal quale la si ha sotto forma di grossi cristalli prismatici. incolori, igroscopici, fusibili a 49° e dotati di forte potere rifrangente.

Gr. 5 di ossima sciolta in poco etere puro e perfettamente disseccato vennero trattati a freddo e a poco a poco con gr. 7.5 di pen-

(1) R. Sorge, B. *35*, 1073 (1902).

tacloruro di fosforo finamente polverizzato. Dopo svaporato l'etere, il residuo liquido si tratta con poca acqua sotto raffreddamento e poi si alcalinizza con soluzione di carbonato sodico. Si separa così una massa plastica, che filtrata e pressata più volta crisfallizza dall'alcool diluito in piccole lamelle quadrangolari.

E' costituita da butiranilide fusibile a 90° secondo i dati di Gerhardt (1).

Gr. 0,1278 di sostanza diedero cc. 9.8 di azoto (H_0=728.233 ; t=15°) cioè gr. 0,01105.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{10}H_{13}ON$, Azoto 8,59 ; Trovato, Azoto, 8,65.

Una certa quantità di questa sostanza si fa bollire alquanto con soluzione di idrato sodico, e si distillano quindi i $^2/_3$ del liquido raccogliendo il distillato in acido cloridrico concentrato. Nella soluzione cloridrica caratterizzai l'anilina diazotando con nitrito sodico e copulando con β–naftolo ; ottenni così uu'abbondante precipitato di fenilazo-β-naftolo fusibile a 133°.

Gr. 0,1401 di sostanza fornirono cc. 13,8 di azoto (H_0=734,340 ; t=15°) ossia gr. 0,01573.

Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_{16}H_{12}ON_2$, Azoto 11,29 ; Trovato, Azoto 11,23.

Il liquido alcalino venne acidificato con acido solforico e quindi disttllato in corrente di vapore.

Nel distillato riconobbi l'acido butirrico alle reazioni qualitative e alla formàzione del butirato di calcio.

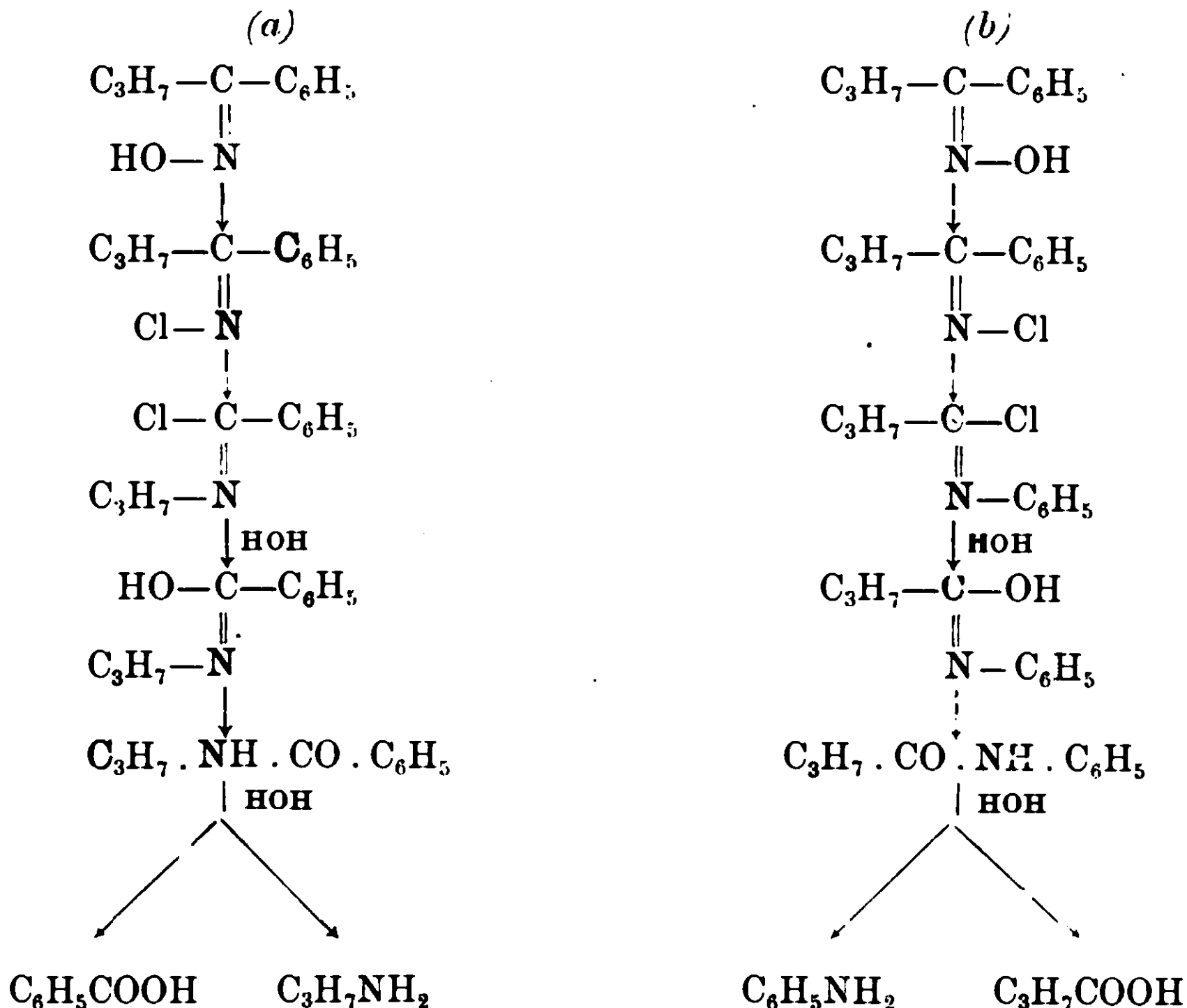
Gr. 0,4074 di sostanza diedero gr. 0,0315 di acqua, e gr. 0,09726 di ossido di calcio.

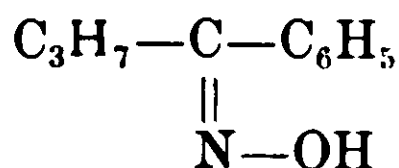
Cioè su cento parti :

Calcolato per $C_8H_{14}O_4Ca{\cdot}H_2O$: Acqua 7,75 Calcio 17,25
Trovato Acqua 7,73 Calcio 17,34

Non venne riscontrata nemmeno in traccia la presenza di acido benzoico e di propilamina che sarebbero provenute dalla formazione di benzoilpropilamina $C_6H_5 . CO . NH . C_3H_7$ nella trasposizione.

Perciò questa deve essere avvenuta secondo lo schema *(b)* e non secondo lo schema *(a)* :

(1) A. *87*. 166 (1853).

Cioè l'ossima del propilfenilchetone fusibile a 49⁰ deve avere la configurazione seguente:

$$\begin{array}{c} C_3H_7-C-C_6H_5 \\ \quad\ \| \\ \quad\ N-OH \end{array}$$

vale a dire l'ossidrile accanto al fenile.

Azione dell'acido nitrico. — L'azione moderata dell'acido nitrico sul propilfenilchetone fu già studiata da Ernst Schmidt e E. Fieberg [1], i quali ammisero la formaziene di un nitroderivato del chetone. Io ho sottoposto il propilfenilchetone all'azione energica e moderata dell'acido nitrico ed ho osservato quanto segue.

L'acido nitrico agendo energicamente lo ossida in acido benzoico ed acido propionico. In questo caso usai in totale per l'ossidazione di 10 gr. di chetone 20 gr. di acido nitrico commerciale d=1,38.

L'acido nitrico agisce su questo chetone molto violentemente, raffreddai quindi non appena era necessario, e quando a temperatura ordinaria era cessata l'azione continuai a scaldare per qualche tempo a piccola fiamma. In tal modo ebbi per raffreddamento una sostanza semisolida che trattai con H_2O. Il residuo insolubile sepa-

(1) B. *6*, 498 (1873).

rato per filtrazione si sciolse completamente in una soluzione di carbonato potassico.

Da questa soluzione alcalina, per acidificazione con acido solforico e raffreddamento si separò una massa solida bianca la quale dopo cristallizzazione, venne caratterizzata per acido benzoico al punto di fusione 121°.

Le acque nitriche di filtrazione trattate con latte di calce vennero svaporate a secchezza. Dopo estrazione del residuo con acqua distillai l'estratto acquoso, acidificato con acido solforico, in corrente di vapore e nel distillato separai l'acido propionico sotto forma di propionato basico di piombo $3Pb(C_3H_5O_2)_2 . 4PbO$.

I Gr. 0,2324 di sostanza diedero gr. 0.2516 di solfato di piombo.

II. Gr. 0,3207 di sostanza diedero gr. 0,3480 di solfato di piombo.

Cioè su cento parti:

	Trovato		Calcolato per $Pb_7C_{18}H_{30}O_{16}$
	I.	II.	
Piombo	74,5	74,11	74,26

Per studiare l'azione più moderata dell'acido nitrico feci agire su 10 gr. di chetone 10 gr. di acido nitrico (d=1,38) in due riprese operando col metodo usato da Fileti e Ponzio (1), per la preparazione degli αdichetoni alifatici. In questo caso ho notato la formazione di acido propionico, acido benzoico ed inoltre credo si formi, analogamente a quanto già altri ammisero per l'acetofenone (2), un dinitroso derivato perchè a 100° il prodotto dell'ossidazione si decompone violentemente sviluppando vapori nitrosi. Considerando le proprietà dell' etilfenildichetone descritte da H Müller e H. V. Pechmann (3), posso con certezza ammettere anche la presenza di questo composto fra i prodotti dell'ossidazione, poichè potei isolare una frazione di color giallo, di odore pungente e caratteristico, bollente tra 238 e 240°, che molto probabilmente era costituita in massima parte dal dichetone sopra indicato. Però, data la piccola quantità che si forma di questa sostanza e la sua facile decomponibilità già osservata da Müller e Pechmann, specialmente in presenza di acqua, non mi fu possibile isolare il dichetone allo stato di purezza e sottoporlo all'analisi.

Torino, Istituto di Chimica della R. Università, maggio 1915.

(1) G. *25* (I), 233 (1895).

(2) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie III, 199 (1897).

(3) B. *22*, 2127 (188).

Sui nitrati degli aminoazocomposti.

Nota di L. CASALE

(Giunta l' 11 agosto 1915).

In uno studio sui sali di alcuni aminoazocomposti [1] furono da me descritti in collaborazione con M. Casale Sacchi due serie di nitrati: nitrati formati da una molecola di aminoazocomposto con una di acido nitrico e nitrati formati da una molecola di base con due di acido, stabili i primi, instabili nella maggior parte dei casi i secondi. Ora io ho constatato che quasi tutti questi sali subiscono per azione del calore, in un caso già alla temperatura ordinaria, una decomposizione nella quale si rende libero il sale di diazonio, che servì a preparare la sostanza colorante, mentre si forma un nitroderivato dell'amina.

Decomposizione analoga fu già osservata ed ampiamente studiata da Charrier e Ferreri [2] a proposito dei nitrati degli ossiazocomposti e da essi chiamata diazoscissione. Essi ritengono che la reazione sia resa possibile mediante la preventiva formazione di un nitrato con due equivalenti di acido e sintetizzano la spiegazione del processo colla seguente equazione:

$$Ar''\!<\!\begin{array}{l} N=\overset{\displaystyle H\ NO_3}{\overset{\vee}{N}}-Ar' \\ O\!<\!\begin{array}{l} H \\ H \\ \diagdown NO_3 \end{array} \end{array} = Ar''\!<\!\begin{array}{l} NO_2 \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} Ar'N=N+H_2O \\ | \\ NO_3 \end{array}$$

Che il nitrato semplice del fenilazo-β-naftol dia pure la diazoscissione viene spiegato coll'ipotesi che pel calore da due molecole di nitrato semplice si liberi una molecola di ossiazocomposto e se ne formi una di nitrato con due equivalenti di acido, il qnale poi si scinderebbe nel modo suesposto.

A me pare che questa spiegazione, estesa per analogia da Charrier anche ai nitrati degli aminoazocomposti [3], non regga all' ana-

(1) A. R. Acc. Scienze (Torino). V. 50, p. 903-18,
(2) G. *44* (I), 165; 405.
(3) G. *44* (II). 503.

lisi dei fatti. Invero, quasi tutti i nitrati degli aminoazocomposti contenenti due molecole di acido per una di base si dissociano spontaneamente già alla temperatura ordinaria perdendo a poco a poco una molecola di acido nitrico che passa allo stato di vapore nell'aria e ciò si può facilmente constatare titolando man mano l'acido col metodo volumetrico descritto da me e M. Casale-Sacchi nello studio citato. Il nitrato della 4-o-totilazo-1-naftilamina si dissocia alla temperatura ordinaria così rapidamente che non bastando l'evaporazione ad eliminare l'acido, che man mano si rende libero, questo scioglie in parte il sale residuo e la massa inizia ai bordi ed alla superficie la fusione. A questo punto incomincia subito nella massa una reazione esotermica ed il calore che si sviluppa accelera sempre più la fusione e la decomposizione della massa, la quale mostra alla fine d'aver subito la scissione sopra accennata. Ciò che avviene spontaneamente in questo caso si provoca facilmente negli altri scaldando al disopra della temperatura ordinaria senza però avvicinarci ai 100°, temperatura alla quale il sale di diazonio contenuto nella massa esplode con viva fiamma. (La facilità con cui questi sali si dissociano è anche provata dal fatto che nei solventi perdono subito una molecola di acido e lasciano cristallizzare il nitrato semplice). Inoltre ho osservato che il composto della 4-naftalinazo-1-naftilamina con due molecole di acido nitrico, l'unico nitrato stabile di questa serie, quando viene scaldato lentamente perde a poco a poco tutto l'acido, il colore della polvere passa dal violetto al rosso ed a 110°-120° non resta che la base pura che fonde poi senza decomporsi a 174°-175°. Quando invece la temperatura venga innalzata rapidamente sopra i 100° la massa si fonde e, quando si riesca ad evitare l'esplosione del sale di diazonio, si può constatare in essa la caratteristica scissione. Che tale decomposizione sia poi data anche dai nitrati neutri per l'azione del calore mi pare la miglior prova dell'infondatezza dell'ipotesi di Charrier e Ferreri, giacchè il calore non può che spostare da sinistra a destra l'equilibrio del sistema

$$\text{nitrato dell'azocomposto} \rightleftarrows \text{azocomposto} + HNO_3$$

Quando si scaldi infatti qualcuno di questi sali ben secchi in tubo da saggio sulle pareti fredde della parte superiore del tubo si raccolgono goccioline giallognole che mostrano reazione fortemente

acida e toccate con un filo di rame svolgono vapori rossi di ipoazotide. E' dunque lecito ammettere che la diazoscissione subita dai nitrati degli aminoazocomposti per azione del calore sia dovuta all'azione dell'acido nitrico che si libera sull'aminoazocomposto. Che nel caso dei nitrati con un solo equivalente di acido la reazione sia più difficile ed incompleta si spiega colla maggiore resistenza all'azione dissociante del calore ed alla insufficiente quantità di acido nitrico presente. La scissione delle due specie di nitrati si può infatti schematicamente così rappresentare:

$$1)\ Ar\begin{cases} NH_2.2HO_3 \\ N=N.Hr \end{cases} = Ar\begin{cases} NH_2 \\ N_2Ar \end{cases} + 2HNO_3 = Ar\begin{cases} NH_2 \\ NO_3 \end{cases} + Ar.\underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{N}}\equiv N + H_2O$$

$$2)\ 2Ar\begin{cases} NH_2.2HNO_3 \\ N=NAr \end{cases} = 2Ar\begin{cases} NH_2 \\ N_2Ar \end{cases} + 2HNO_3 = Ar\begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \end{cases} + Ar\underset{\displaystyle NO_3}{\underset{|}{N}}=N +$$

$$+ Ar\begin{cases} NH_2. \\ N=N.Ar \end{cases}$$

La decomposizione per mezzo del calore dei nitrati degli azocomposti si può dunque ricondurre all'azione dell'acido nitrico concentrato sugli azocomposti scoperta da Schmidt ([1]), il quale però suppose che reagisse per ogni molecola di azocomposto tre o più molecole di acido nitrico, ciò che risulta inesatto e dai lavori citati di Charrier e Ferreri e dalle esperienze qui descritte. Per rendere più generali le conclusioni del presente lavoro io ho esteso lo studio anche ai nitrati del dimetilamidoazobenzolo e della p-toluolazo-β-naftil-amina non ancora descritti.

Nitrati del dimetilamidoazobenzolo

$$C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2.2HNO_3.$$

Si raffredda a 0° una soluzione concentrata dell'aminoazocomposto in etere assoluto e si versa in essa una soluzione eterea di acido nitrico la cui concentrazione sia superiore al 15 %. Si separa immediatamente un precipitato cristallino di color rosso sangue scuro;

([1]) B. XXXVIII, 3201.

che, raccolto e lavato con soluzione eterea diluita d' acido nitrico, si può seccare nel vuoto su acido solforico. Quando il sale è secco va prontamente analizzato, perchè già nel vuoto si fa violaceo alla superficie, (colore caratteristico del nitrato con un solo equivalente d'acido) e portato all'aria umida si fonde in breve tempo decompouendosi con sviluppo d'acido nitrico.

Per gr. 1,8916 di nitrato occorsero cc. 106,4 di NaOH N/10 corrispondenti a gr. 0,6706 di acido nitrico.

Su cento parti in peso

Acido nitrico calcolato per $C_{14}H_{17}N_5O_6$: 35,88 ; Trovato : 35,45.

$C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2 . HNO_3$. -- Se sulla base si fa agire una soluzione eterea d'acido nitrico di concentrazione inferiore al 15 °/₀ si forma il sale con un solo equivalente d'acido, che si può far seccare all'aria, perchè è stabile, ma, essendo esso estremamente idrolizzabile, si deve ricristallizzare dall'alcool contenente l'1 °/₀ di acido nitrico.

Si presenta in tavole rombiche, eccezionalmente sviluppate, anche di un centimetro di lato, di color violetto. Verso 110° scompare la colorazione del sale e la fusione avviene allo stesso punto cui si fonde la base, 116-117°.

Per gr. 1,0051 di sale occorsero cc. 34,32 di NaOH $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,2163 di acido nitrico.

Su cento parti in peso :

Acido nitrico calcolato per $C_{14}H_{16}N_4O_3$: 21,86. Trovato : 21,52.

Azione del calore sui nitrati del dimetilaminoazobenzolo.

Il nitrato con due equivalenti d'acido già a circa 40° incomincia a fondere, ma istantaneamente, nel punto in cui è iniziata la fusione, si manifesta una reazione vivacissima, che rapidamente si propaga colla fusione alla massa restante, la temperatura s'innalza ed avviene una esplosione ; rimane un residuo carbonioso. Se invece lo si scalda prudentemente sotto uno strato di ligroina anidra, il composto si fonde in un liquido verde chiaro, che in parte passa in soluzione nella ligroina. Allora si filtra a parte la ligroina e si estrae il residuo con acqua. Facendo gocciolare l'estratto acquoso in una soluzione alcalina diluita di β-naftolo si forma un precipitato cristallino rosso, che pu-

rificato per cristallizzazione si fonde a 133°, punto di fusione del fenilazo-β-naftolo, a cui corrisponde pure pel contenuto in azoto.

Gr. 1,324 di sostanza fornirono cc. 13,2 di azoto ($H = 738$, $t^0 = 19$).

Su cento parti in peso:

Azoto calcolato per $C_{16}H_{12}N_2O$: 11,29. Trovato: 11,32.

Dalla ligroina si deposita una sostanza in soffici aghetti di color zolfo, che, ricristallizzata dall'alcool, si presenta in lunghi aghi gialli a riflessi bleu acciaio fondentisi a 162-63°.

Grammi 1.03 di questa sostanza diedero cc. 15,25 di azoto ($H_0 = 728$, $t^0 = 16$).

Cioè su cento parti:

Azoto calcolato per $C_8H_{10}N_2O_2$: 16,87. Trovato: 16,75.

Essa corrisponderebbe alla 4-nitro-1-dimetilanilina.

La scissione del sale nel fenilazo-β-naftolo e nella 4-nitro-1-dimetilanilina è quasi quantitativa.

Se in un tubetto da saggio si scalda con precauzione il nitrato con un solo equivalente d'acido si vedono svolgersi vapori che si depositano sotto forma di goccioline giallognole sulle parti fredde superiori del tubo e riprendendo la massa fusa con acqua si può constatare mediante copulazione la presenza del sale di diazonio nell'estratto acquoso. Scaldando poi il residuo con ligroina si può separare il nitrocomposto. Qui la scissione non è completa come nel primo caso.

Nitrati della p-toluolazo-β-naftilamina.

$CH_3 . C_6H_4N = N . C_{10}H_7 . NH_2 . 2HNO_3$. — Questo nitrato, che a differenza dei sali analoghi finora descritti è solubile in etere, fu ottenuto trattando a 0° la soluzione in etere assoluto dell'aminocomposto colla soluzione pure eterea di acido nitrico nelle proporzioni teoriche ed evaporando la soluzione in ambiente secco e freddo.

Se l'evaporazione è lenta si depositano dei bei prismi color granata scuro a riflessi metallici, stabili nell'aria secca e fredda.

Per gr. 1,1583 del sale occorsero cc. 59,02 di NaOH $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,3719 di acido nitrico.

Su cento parti in peso:

Acido nitrico calcolato per $C_{17}H_{18}N_5O_6$: 32,47. Trovato: 32,11.

$CH_3 . C_6H_4N = N . C_{10}H_7NH_2 . HNO_3$. — Quando il nitrato sopra descritto viene portato alla temperatura ambiente sembra rammollirsi, esala vapori nitrici, si vede diminuire il volume complessivo della sostanza e la colorazione primitiva passa ad un bel verde omogeneo e puro.

La sostanza è ancora cristallina, brillante e costituisce il nitrato con un solo equivalente d'acido.

Per gr. 1,8426 di sostanza occorsero cc. 56,34 di NaOH $\frac{N}{10}$ corrispondenti a gr. 0,3551 di acido nitrico.

Su cento parti in peso:

Acido nitrico calcolato per $C_{17}H_{17}N_4O_3$: 19,38. Trovato: 19,27.

Azione del calore sui nitrati della p-tolilazo-β-naftilamina.

Quando con sufficiente rapidità si porti il sale con due equivalenti d'acido in un tubetto in cui l'accesso dell'aria sia stentato e si scaldi a circa 55°, esso si fonde, mantenendosi inalterato sino all'istante della fusione, che si può regolare bene allontanando od avvicinando grado grado il tubetto alla sorgente di calore. Il prodotto fuso, che ha sempre l'aspetto di un liquido denso giallo rossastro, contiene nitrato di p-tolilodiazonio e 1-nitro-2-naftilamina. Il primo si separa estraendo con poca acqua per evitare che vi si sciolga anche un poco deil'anina e lo si copula col β-naftolo. Il prodotto di copulazione, il p-tolilazo-β-naftolo, si fuse a 134°.

Gr. 1,0566 di sostanza fornirono cc. 10,1 di azoto (H = 732; t° = 18°).

Azoto calcolato per $C_{17}H_{14}N_2O$: 10,69. Trovato: 10,8.

Il secondo, sciogliendo il residuo nell'alcool da cui si depositano sottili cristalli aghiformi di color giallo aranciato che si fondono a 124°.

Gr. 1.1149 di sostanza fornirono cc. 15,95 di azoto (H=735, t°=15°).

Su cento parti in peso:

Azoto calcolato per $C_{10}H_8N_2O_2$: 16,28. Trovato: 16,4.

La scissione del sale primitivo in questi due prodotii può essere quantitativa o appena avvertibile, secondo la rapidità e la pratica nell'operare. Scissione incompleta e prodotti impuri si ottengono pure partendo dal sale con un solo equivalente d'acido, di cui si potè caratterizzare la nitroamina facendo l'acetilderivato.

Azione del calore sui nitrati della fenilazo-α-naftilamina.

Raramente si riesce a regolare la fusione diretta del nitrato con due equivalenti d'acido allo stato secco in modo da evitare l'esplosione del sale di diazonio; meglio coprire il sale ben secco e polverizzato con uno strato di un idrocarburo anidro che bolla fra 60-80° e scaldare prudentemente finchè si inizi la fusione. Allora si allontana la sostanza dalla sorgente di calore, qualche volta è bene raffreddare, perchè non si decompongano i prodotti di scissione dell'aminoazocomposto. Quando cessa la reazione che sembra manifestarsi nella massa fondente, si versa a parte l'idrocarburo che si è leggerissimamente colorato e tiene in soluzione quantità trascurabili di sostanza, e si estrae con acqua il sale di diazonio, il nitrato di fenildiazonio, che venne caratterizzato copulandolo col β-naftolo e facendo di questo prodotto il punto di fusione e la determinazione dell'azoto.

Il residuo dell'estrazione acquosa si scioglie in parte nell' acido cloridrico diluito bollente e la quantità di sostanza insolubile, (una polvere rosso nerastra. insolubile in alcool e fondente sopra i 250°, probabilmeute un miscuglio di nitroderivati) risulta tanto minore quanto più la fusione procedette bene, senza ulteriore innalzamento di temperatura. Neutralizzando il filtrato acido con un alcali si precipitano dei fiocchi cristallini brunicci che fatti bollire nell'alcool con carbone animale si depositano per raffreddamento in lunghi aghi gialli, che si fondono a 194-95°.

Gr. 0,0926 di sostanza fornirono cc. 12 di azoto (H=739, t°=18°.

Cioè su cento parti di peso

Azoto calcolato per $C_{10}H_8N_2O_2$: 14,9. Trovato: Azoto 14.78

Si tratta quindi della 4 nitro-naftilamina.

Dai prodotti di scissione del nitrato con un solo equivalente d'acido non si può caratterizzare che il sale di diazonio, perchè l'amina, che pure qualitativamente si può accertare facendovi agire a freddo l'acido nitroso, non si riesce a separarla dai prodotti di decomposizione.

Azione del calore sui nitrati della 4-o-tolilazo-1-naftilamina.

Il sale di diazonio, che si forma nella scissione del nitrato con due equivalenti di acido può essere ancora uguale a quello che sarvi alla preparazione dell'aminocomposto oppure contenere un gruppo nitrico

secondochè la scissione è avvenuta per fusione spontanea del sale alla temperatura ambiente o con innalzamento di temperatura. Nel primo caso si ha il nitrato di o-tolildiazonio, che copulato con l'α-naftolo e purificato dall'acido acetico si fuse a 145°; nel secondo caso, una mescolanza di nitrato di tolildiazonio e di nitrato di nitrotolildiazonio, facilmente separabili per la loro diversa solubilità nell'acido acetico e nell'alcool.

Il nitrotolilazo-α-naftolo, ricristallizzato dal toluolo si fuse a 245°.

Il rendimento dell'altro prodotto che si forma nella scissione, la nitroamina, è molto scarso, specialmente quando si elevi la temperatura nella fusione del sale. Ber separarla dalle impurezze si può far bollire con nitrato sodico in soluzione acquosa concentrata il residuo che si ottiene dal prodotto di fusione dopo aver estratto con acqua il sale di diazonio; nella soluzione alcalina filtrata, aggiungendo acido cloridrico, si forma un precipitato giallo chiaro, che raccolto e seccato si fonde a 164° e non contiene più l'amidogruppo primario.

Gr. 0,1311 di sostanza, fornirono cc. 8,5 di azoto ($H=742$; $t^0=20^0$)

Su cento parti in peso

Azoto calcolato per $C_{10}H_7NO_3$: 7,41; Trovato: Azoto 7,3.

La 4-nitro-1-naftilamina si è trasformata nel 4-nitro-1-naftolo.

Il nitrato con un solo equivalente d'acido si scinde abbastanza facilmente quando viene scaldato e i prodotti di scissione si caratterizzano come nel caso precedente.

Azione del calore del nitrato della 4-m-tolilazo-1-naftilamina.

Dell'unico nitrato di questo aminocomposto $CH_3.C_6H_4.N=N.C_{10}H_6NH_2.HNO_3$, che contiene una sola molecola di acido nitrico, si possono isolare i due prodotti di scissione, il sale di diazonio e la nitroamina con uno dei metodi sopra descritti, quando, scaldando a fiamma diretta piccole porzioni di nitrato, si riesca ad evitare l'esplosione del sale di diazonio.

Azione del calore sui nitrati della p-tolilazo-α-naftilamina.

Il nitrato con due equivalenti d'acido si fonde a circa 80° e la scissione di esso avviene meglio e con rendimento assai migliore che nel casodel sale dell'o-tolilazo-α-naftilamina. Si ha però lo svantaggio

che questo nitrato all'aria perde rapidissimamente acido nitrico, sicchè se l'esperienza non è condotta con molta prontezza, si ritrova nel prodotto di fusione molta base indecomposta, che rende assai difficile la purificazione della nitroamina. Si ottenne la 4-nitro-1-naftilamina. p. e. 194°. e il nitrato di p-tolildiazonio, che, copulato col β-naftolo, diede il p-tolilazo-β-naftolo, p. f. 135°.

Anche il nitrato con un solo equivalente d'acido mostra di subire la scissione per azione del calore, ma difficilmente si riesce a purificare bene la nitroamina.

Azione del calore sui nitrati della 4-o-anisilazo-1-naftilamina

Scaldando a b. m. il nitrato con due equivalenii d'acido a circa 85° avviene la fusione e operando nel modo già descritto si riesce a separare bene il nitrato di o-anisildiazonio, che, copulato col β-naftolo, dà l'o-anisilazo-β-naftolo, p. f. 178 e la 4-nitro-1-naftilamina, p. f. 194°. Il rendimento è buono, più scarso assai quello che si ottiene dalla scissione del nitrato con un solo equivalente d'acido.

Aziooe del calore sui nitrati della 4-o-fenetilazo-1-naftilamina.

Entrambi sono analoghi a quelli della 4-o-anisilazo-1-naftilamina per il loro comportamento all'azione del calore. Copulando il sale di diazonio col β-naftolo si ebbe l'o-fenetilazo-β-naftolo, p. f. 136° e si purificò la nitroamina, p. f. 194°.

Azione del calore sul nitrato della 4-naftalinazo-1-naftilamina.

Questo nitrato $C_{10}H_7N{=}NC_{10}H_6NH_2 . 2HNO_3$ se viene scaldato rapidamente immergendolo in bagno a cloruro di sodio bollente, oppure a fiamma diretta in piccole porzioni, regolando opportunamente la fusione iniziale, si può scindere bene in nitrato di naftalindiazionio e in 4-nitro-1-naftilamina. Quest'ultima si riconosce e si separa dalle impurezze con uno dei due metodi già descritti, il primo copulandolo col β-naftolo· il cui prodotto di copulazione si fuse a 227°.

Torino — Istituto Chimico della R. Università.

Magnetochimica - Applicazioni alla Chimica Analitica

Nota di A. QUARTAROLI

Col nome di *magnetochimica* il Pascal ha indicato un complesso di ricerche dirette principalmente a mettere in relazione colle costanti magnetiche, la composizione e costituzione chimica dei corpi.

Le prime ricerche si devono a Wiedemann (¹) il quale esaminando un gran numero di sali di metalli paramagnetici mise in evidenza l'influenza dell'idrolisi e della complessità del sale sulle proprietà magnetiche. Tale indirizzo di ricerche, trascurato poi per un lungo periodo di tempo è stato ripreso attivamente nell'ultimo decennio e verte sopra i seguenti punti fondamentali:

I. — Proprietà diamagoetiche delle sostanze organiche in relazione alla costituzione.

Lo studio delle proprietà magnetiche dei sali, prima limitato a a quelli paramagnetici venne nel 1888 per opera di Henrichsen (²) esteso alle sostanze diamagnetiche anche organiche: in questi ultimi anni venne ripreso con grande ampiezza da Pascal (³).

Circa le influenze additive e costitutive questo A. ha tratto conclusioni che collimano con quelle che possono trarsi dallo studio del potere rifrangente: p. es. pei composti aromatici si ha un'esaltazione della suscettività (negativa) col crescere della complicazione nucleare. Si possono dunque stabilire costanti additive e costitutive, ma solo entro certi limiti: coll'arricchirsi del numero di atomi di carbonio bisogna considerare oltre che il legame immediato fra due atomi, l'influenza su questo dei legami vicini.

II. — Studio magnetico delle soluzioni.

Le ricerche fatte su questo argomento riguardano particolarmente le relazioni esistenti fra suscettività delle soluzioni e la composizione e lo stato dei corpi in soluzione.

(¹) G. Wiedemann — Pogg.. Ann. *126*, 1 (1865): *135*, 177 (1868): Wied. Ann. *5*, 45 (1878).

(²) Henrichsen-Wied. Ann. *34*. 180 (1888).

(³) P. Pascal — L'additivité des propriétés diamagnetighues ecc. Paris. Hermann 1913.

Le ricerche di Jäger e Meyer [1] dimostrarono che le soluzioni dei sali dei metalli magnetici, a parità di concentrazione molecolare, hanno suscettività pressochè indipendente dal residuo acido. Ciò devesi al fatto che le costanti relative agli ioni magnetici sono espresse da cifre rispetto alle quali sono trascurabili quelle degli anioni (per solito diamagnetici). Quindi le differenze fra le costanti di questi ultimi non portano quasi variazione alcuna nelle costanti dei sali. La presenza dei sali fortemente magnetici (quali sono i sali di ferro e manganese) nell'acqua porta la costante $K.10^6$ da $-0,72$ a oltre $+59$ se la soluzione è concentrata: la presenza di sali diamagnetici anche in forte quantità non fa in generale abbassare la costante oltre a $-0,80$.

Le relazioni innegabilmente esistenti fra suscettività delle soluzioni e dissociazione elettrolitica, delle quali i risultati di Jäger e Meyer possono costituire una prova, non possono invece agevolmente comprovarsi, come si potrebbe credere, coll'aumento della suscettività molecolare colla diluizione. Infatti le misure magnetiche (a differenza delle misure di conducibilità elettrica) in soluzioni molto diluite diventano mal sicure e in soluzioni concentrate esistono delle cause perturbanti, la natura delle quali non è ancora ben chiarita. Ciò spiega le incertezze e le contraddizioni degli AA. che si sono occupati dell'argomento. Da vari sperimentatori è stata dapprincipio negata qualsiasi influenza della diluizione sulla suscettività dei sali disciolti [2]. Invece le ricerche più recenti mostrano innegabilmente delle variazioni [3]. Pare effettivamente che la curva, nelle regioni di minor concentrazione segni una lieve diminuzione nella suscettività del sale disciolto, ma in quelle di maggior concentrazione si ha un aumento fino a un punto di massimo; fenomeno del quale Heydweiller [4] ha dato un tentativo di spiegazione.

(1) Jäger e Meyer — Ann. d. Phys. *63*, 83 (1897).
(2) Wiedemann — Pogg. Ann. *126*, 1 (1865).
Quincke — Wied. Ann. *24*, 395 (1885).
Jäger e Meyer — Id. *63*, 83 (1897).
Piaggesi — N. Cim. (5) *4*, 247, (1900).
Koenigsborg — Wied. Ann. *66*, 698 (1898).
(3) Cabrera e Moles — Archiv. de Genève (4) *35*, 425 (1913).
Philipp-Rastocker Diss. (1914).
(4) Heidweiller — Verh. d. D. phys. *15*, 1120 (1913).

Per questa causa perturbante e per la difficoltà di eseguire misure con soluzioni molto diluite non può dedursi con sicurezza da queste ricerche la relazione esistente fra suscettività e dissociazione. Vi sono però altri fatti che la comprovano: la scarsa o nulla azione magnetica de sali in solventi poco dissocianti ([1]), ovvero di taluni sali (come ferrocianuro di potassio, cromati, manganati ecc.) in cui il metallo magnetico fa parte di un ione complesso ([2]). E' vero che non esiste relazione alcuna fra la concentrazione dell'ione magnetico (proveniente da scissione parziale del complesso) e la suscettività ([3]); ma non pertanto pare che la *condizione necessaria* perchè il metallo magnetico eserciti un azione in soluzione è che sia allo stato di *ione*. Da questo si possono trarre conclusioni interessanti sulle relazioni fra elettroliti e solvente ([4]).

Vedremo che nelle soluzioni di diluizione media le variazioni della suscettività molecolare sono assai piccole: infatti talune applicazioni alla chimica analitica basate sull'ipotesi che non avvenga variazione alcuna conducono a risultati di sufficente esattezza.

In numerose questioni speciali poi si può ricorrere alla determinazione delle costanti magnetiche delle soluzioni: p. es. i colloidi non mostrano azione alcuna e di ciò ho approfittato p. es. per studiare il fenomeno dell'idrolisi lenta dei sali ferrici ([5]).

III. — **Contributo alle teorie generali sulla materia.**

L'osservazione che i valori del momento magnetico massimo per atomo gr. sono multipli criteri di una stessa quantità (1123 in unità CGS) indusse il Weiss ad ammettere la presenza in tutti gli atomi di piccoli magneti identici (magnetoni) cho sarebbero i veri costituenti universali della materia. Su tale argomento vertono attualmente importanti ricerche per approfondire le quali si cerca d'altra parte di ottenere campi magnetici sempre più potenti.

([1]) Drapier — Journal de Ch. Phys. VII p. 385 (1909).
([2]) Pascal — C. R. *147*, 56, 242 (1908).
([3]) A. Quartaroli — Gazz. Chimica It. 1914. P. 1.a Fasc. 6.°
([4]) » » 1915. P. 1.a p. 153.
([5]) » » 1915. P. 1.a p. 139.

IV. — **Applicazioni alla Chimica Analitica.**

Queste sono per ora limitate al semplice campo della chimica analitica qualitativa; Le Chatelier nello studio dei fosfuri di ferro, l'Urbain in quello degli ossidi delle terre rare si valsero con profitto delle proprietà magnetiche. Ricorderò che il metodo già da me proposto [1] per riconoscere, in soluzioni diluitissime la presenza di sali magnetici può gareggiare per sensibilità coi metodi chimici proposti per segnalare tracce dei singoli elementi magnetici.

Con le ricerche che esporrò in questa nota mi sono proposto di studiare *se è possibile utilizzare le costanti magnetiche nell'analisi quantitativa.*

Ammettendo che una soluzione contenga un sale paramagnetico insieme ad altri che non lo siano, non appare impossibile la determinazione del primo mediante misure magnetiche, senza bisogno di lunghe e talora difficili separazioni. Infatti in soluzioni anche abbastanza concentrate dei più comuni sali (sali alcalini, alcalino-terrosi, ammonici, sali di alluminio ecc.) che come è noto sono diamagnetici si osserva in generale una suscettività che poco differisce da quella dell'acqua. La differenza fra la suscettività di soluzioni concentrate di sali magnetici e quella dell'acqua è centinaia di volte superiore a quella della differenza fra soluzioni pure concentrate di sali diamagnetici e quella dell'acqua.

Se non che, non v'è, come s'è detto rigorosa proporzionalità fra la concentrazione dei sali magnetici e l'aumento (algebrico) di suscettività e si hanno irregolarità notevoli in soluzioni concentrate: bisognerebbe per ciò costruire tavole o diagrammi appositi desunti dall'esperienza, per poi tradurre in dati analitici le determinazioni. Inoltre si presenterebbero altre difficoltà che renderebbero malagevole un tale metodo o di nessun vantaggio rispetto a quelli chimici. Le variazioni di livello da misurarsi nel manometro di Quincke sono, come è noto, assai piccole e devono essere misurate a meno di 2 μ se si vogliono dati utilizzabili: occorre inoltre determinare l'intensità del campo, il peso specifico della soluzione e lavorare entro limiti

[1] Gazz. Chim. Ital., 1915, pag. 1, fasc. VI. Nuovo Cimento (1914), serie VI, vol. III.

non troppo larghi di temperatura, altrimenti si hanno differenze non trascurabili (1).

Ora ho pensato che alcune delle maggiori difficoltà o almeno delle operazioni più laboriose e richiedenti speciali apparecchi, come la misura delle variazioni di livello, dell'intensità del campo, nonchè le cause d'errore dovute alla variazione dell'intensità della corrente (inevitabili pel riscaldamento del magnete durante la misura a meno che esso non sia a circolazione di liquido) potevano essere eliminate col metodo di annullamento dell'attività magnetica per diluizione (o concentrazione a seconda dei casi). Tale metodo, impiegato già da alcuni Autori (2) per eliminare le cause d'errore dovute alla non perfetta omogeneità del campo, non permette certo di studiare tutti i problemi connessi col magnetismo delle soluzioni, ma nel nostro caso è perfettamente sufficente. È noto che l'acqua è diamagnetica (secondo le più recenti ricerche $K10^6 = -0,72$) quindi le soluzioni diluite di sali magnetici possono essere diamagnetiche ed esisterà per ognuno di questi una concentrazione alla quale la soluzione è perfettamente inattiva.

La concentrazione corrispondente a tali inattività non è nota con sicurezza per i principali sali di tutti i metalli magnetici, ne può dedursi, per le ragioni esposte, dai dati a concentrazioni diverse. Inoltre nelle ricerche fatte dai fisici sulle costanti magnetiche delle soluzioni non sempre è stato determinata esattamente la concentrazione di queste mediante analisi, anzi, per esempio il Quincke, si limita a dare semplicemente il peso specifico.

Occorreva dunque anzitutto determinare queste concentrazioni caratteristiche d'inattività magnetica, cioè diluire la soluzione del sale studiato fino a che il campo magnetico non producesse più variazioni di livello nel manometro di Quincke.

In tal caso dunque non si tratta più di misurare le variazioni di livello, ma semplicemente di osservare il menisco con cannocchiale provvisto di reticolo per constatare se avviene nessun movimento quando si eccita il magnete. Inoltre non occorre conoscere l'intensità del campo, e non reca danno alcuno una variazione di questa.

(1) Vedi Townsend. Proc. Roy. Soc., *60*, 186 (1897).
(2) Liebnecht e Wills-Wied. Ann., *35*, 154 (1888).
H. Du Bois-Wied., Ann., *35*, 154 (1888), *65*, 38 (1898).

Però la ricerca del punto d'inattività mediante il manometro Quincke non si poteva compiere con la rapidità che avrei voluto. Infatti trattandosi di ridurre a tentativi la soluzione al punto richiesto (e ciò dovendosi fare poi anche nelle soluzioni da analizzarsi) è necessario ch'esse possano effettuarsi rapidamente. Ora il dovere ad ogni tentativo cambiare la soluzione nel manometro, rimetterlo a posto, mettere in posizione il cannocchiale ecc. porta a una certa perdita di tempo. Inoltre man mano che per diluizione ci si avvicina al punto d'inattività, si ha una diminuzione di sensibilità, come avverrebbe in una bilancia nella quale si volesse trovare l'equilibrio senza movimento di oscillazione, ma osservando se l'indice è allo zero. Il pericolo d'errore è tanto più grave in quanto che le soluzioni di manganese e ferro dopo un certo tempo tolgono al vetro la proprietà d'essere bagnato (occorre perciò lavar spesso il manometro colla miscela cromica): ora il verificarsi di tale inconveniente può passare inosservato quando ci avviciniamo al punto d'inattività.

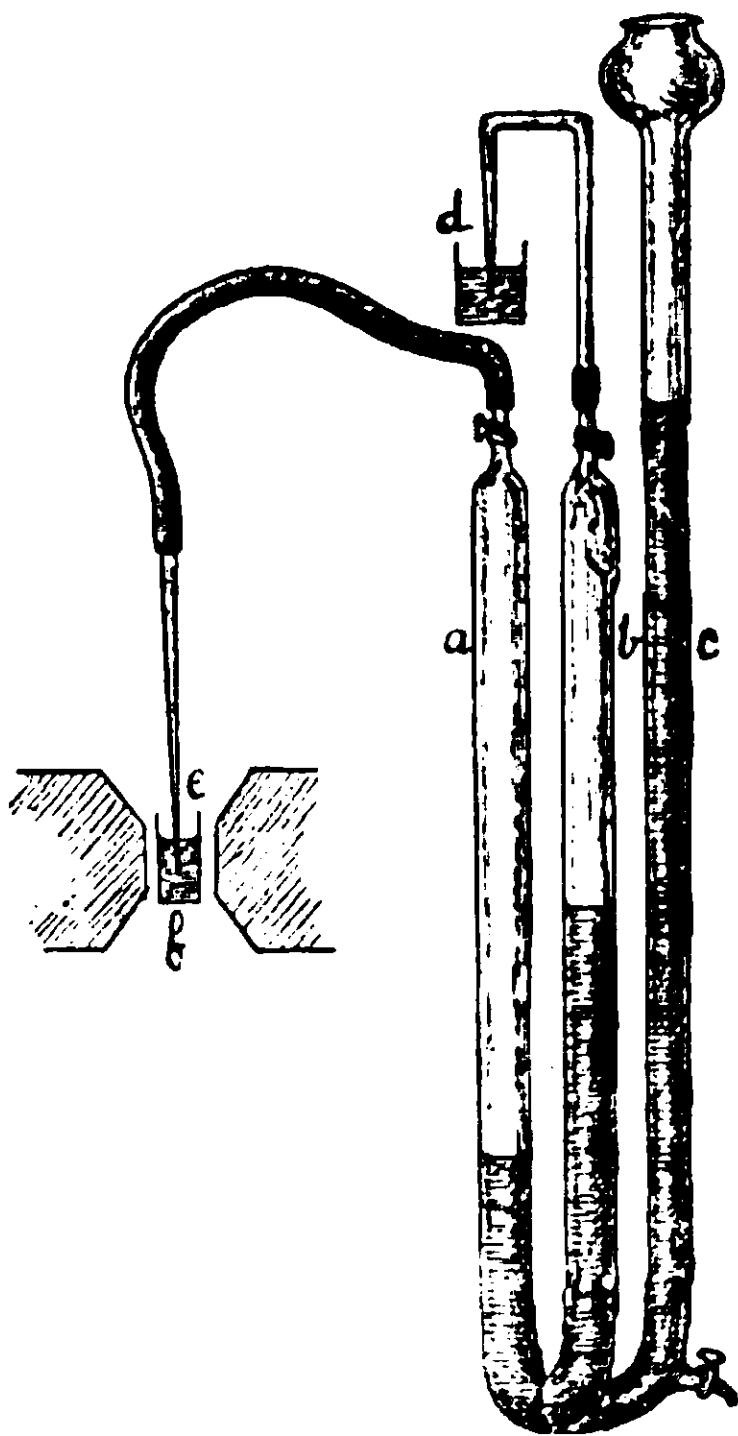



Fig. 1.

Proporrò perciò un altro metodo per constatare se una soluzione è inattiva, o, per dire più esattamente se una soluzione ha una su-

scettività uguale a quella dell'aria, che come è noto è assai debole ($R . 10^6 = +0{,}024$). Detto metodo è forse più sensibile del precedente e di più rapida e facile esecuzione. Occorre all'uopo un tubo ad U colle due branche lunghe circa 30 cm. e piuttosto largo. Tale tubo comunica in basso con un terzo tubo più alto C terminante ad imbuto.

I due tubi *a* e *b* portano in alto due rubinetti. Quello *a* comunica con un tubo di gomma unito alla sua volta a un tubo di vetro *e* tirato in sottile capillare all'altra estremità. Questa è tuffata per un cm. circa nel liquido in esame, il quale è contenuto in un piccolo tubetto di diametro non superiore a 5 mm. e collocato fra i poli del magnete. Questi devono essere riavvicinati in modo da consentire appena il passaggio del tubo, per ottenere la maggiore intensità possibile del campo. La punta del tubo deve ritrovarsi nell'asse dei poli Per dare un'idea della sezione più conveniente pel capillare e indicare con la maggior precisione le condizioni nelle quali ho sperimentato, aggiungerò che detto capillare dev'essere tale che tenendo aperti i rubinetti *a* e *b* e versando acqua in *c* si deve stabilire (a causa della tensione superficiale della soluzione nella quale è immerso il capillare) un dislivello di 25 a 30 cm. prima che l'aria esca dal tubo *e*. È facile con pochi tentativi di tirare alla lampada un capillare soddisfacente a queste condizioni.

Se si aggiunge dunque in *c* una quantità sufficente di acqua comincia a uscire dall'estremità del tubo in *e* una corrente di bollicine di aria. È difficile regolare la quantità di acqua in modo da ottenere subito in *e* una corrente assai lenta di bolle d'aria come vedremo è necessario per l'esperienza. Per evitare di dover aspettare un certo tempo perchè detta corrente rallenti sufficentemente, si utilizza il tubo *b*. Il rubinetto di questo si tiene chiuso quando si versa l'acqua in *c* onde aprendo lentamente in *b* in modo da lasciare uscire un po' d'aria, rallenta immediatamente la corrente in *e*. Per rendere più agevole tale operazione si può adattare in *b* un tubo di gomma terminante a un tubo capillare, molto meno sottile del precedente, tuffato in acqua. La corrente di bolle dev'essere assai regolare tanto che in fine dev'essere possibile, almeno per qualche minuto, di poter contare le bolle prima che si arrestino; se il capillare non soddisfa a queste condizioni e si hanno arresti bruschi, occorre scartarlo, o,

se aveva in precedenza funzionato regolarmente, lavarlo con acido cromico.

Ora la determinazione del punto in cui la suscettività è pressochè nulla (uguale a quella dell'aria) si fa in base alle seguenti osservazioni: Se la soluzionè del tubo f è magnetica avviene che quando si eccita il magnete la corrente delle bollicine che escono da e si arresta o rallenta; se invece è diamagnetica viene accelerata. Se l'esperienza si fa quando le bollicine escono tanto lentamente da potersi contare si può con sicurezza constatare anche se una soluzione è leggerissimamente paramagnetica o diamagnetica. Per dare un'idea della sensibilità del procedimento posso citare il fatto che una soluzione di cloruro manganoso nella quale il campo magnetico (questo dev'essere almeno di 15000 gauss) produceva un visibile rallentamento nelle bolle quando queste uscivano in modo da potersi contare, non dava più origine a rallentamento quando a 250 cc. di essa erano aggiunti 2 cc. di acqua, invece si verificava un lieve aumento con 5 cc. di acqua. Quindi il limite di sensibilità è $0{,}72 \cdot \frac{2}{250} \cdot 10^{-6}$ uguale a $0{,}00574 \cdot 10^{-6}$. Dal punto di vista analitico, siccome vedremo che una soluzione di cloruro manganoso inattiva contiene gr. 2,59 di manganese per litro, si desume che la soluzione, prima dell'aggiunta, dei 2 cc. di acqua per 250 cc. di soluzione conteneva gr. 2,57 di manganese. Onde tale piccola differenza di concentrazione è nettamente avvertita, mentre che per farlo col metodo Quincke sarebbe occorso apprezzare 1/125 dell'abbassamento di livello dato dall'acqua! Nelle esperienze ho impiegato un campo magnetico di circa 25000 gauss: potendosi ottenere campi molto più intensi è chiaro che si potrebbe guadagnare ancora nella sensibilità.

Prima di passare alle applicazioni osserverò a proposito di questa esperienza ch'essa comprova l'esperienza del Picard [1] sulla nessuna influenza del campo sulla tensione superficiale. Infatti si vede facilmente che l'esperienza da me descritta potrebbe anche rappresentare, pel modo com'è disposta, un metodo di misura della tensione superficiale (analogo al metodo Whatmough). Il fatto che i dati ottenuti col metodo descritto e quelli che non ho mancato di ricercare, per

[1] Picard, Die Magnetisierungskoeff. des Wassers ecc. Basel-Kreis o C., 1913, p. 55.

controllo, col manometro Quincke, coincidono, mostra che realmente non avviene nessuna modificazione di tensione superficiale.

L'unica causa che provoca l'accelerazione o la diminuzione della corrente di bolle è la minore o maggiore suscettività del liquido rispetto all'aria. Infatti se la soluzione è magnetica e il tubo capillare più vicino a uno dei poli si osserva una repulsione delle bollicine verso il mezzo; il contrario succede se la soluzione è diamagnetica.

Le esperienze furono fatte sui sali di ferro, manganese, nichel. cobalto, cromo, rame cioè sui sali paramagnetici più comuni. Detti sali erano purissimi ed esenti affatto di altri elementi magnetici. Preparate le soluzioni venne determinato il titolo in metallo di ciascuna coi migliori metodi gravimetrici. Alle soluzioni di detti sali (particolarmente a quelle di ferro) venne aggiunto qualche goccia del rispettivo acido, quanto bastava a impedir l'idrolisi.

Le soluzioni si diluivano fino a raggiungere l'inattività magnetica, poscia si calcolava il titolo della soluzione così diluita dalla quantità d'acqua aggiunta, controllando poi anche con analisi diretta la composizione di quest'ultima.

Tale ricerca è molto più rapida di quanto si potrebbe credere. Infatti, come in una titolazione acidimetrica si può far scendere rapidamente la soluzione titolata quando la scomparsa della variazione di colore è rapida, così in questo caso si può regolare l'aggiunta successiva di acqua dalla rapidità della corrente di bolle che il campo può arrestare. Con un po' di pratica la determinazione si fa in 20-30 minuti: meno di quanto occorre per una determinazione gravimetrica del metallo, anche senza separazioni. Il punto d'inattività si può anche cogliere prendendo la concentrazione media fra quella che produce ancora una percettibile diminuzione delle bolle e quella nella quale è possibile segnalare un lieve aumento. Nelle tavole seguenti sono espresse, per una serie di sali, la quantità di *metallo* che è necessario sia presente in un litro di soluzione perchè la suscettività sia uguale a quella dell'aria. Le determinazioni vennero fatte in doppia prova: una diluendo una soluzione concentrata (cioè partendo da soluzione paramagnetica) e l'altra arricchendo una soluzione diluita (diamagnetica) coll'aggiunta di una soluzione molto concentrata. Le differenze non sorpassarono mai 0,05 ‰. Le cifre riportate rappresentano la media delle due determinazioni.

Nella seconda colonna sono indicate le concentrazioni corrispondenti riferite all'atomo gr.

Sali di ferro.

	M ‰	C
Cloruro ferrico	2,94	0,0525
Bromuro »	2,88	0,0514
Solfato »	2,80	0,0500
Nitrato »	2,94	0,0525

Vennero pure eseguite determinazioni con sali ferrosi sostituendo alla corrente d'aria una corrente di idrogeno introdotto nel tubo *a* mediante un breve tubo, saldato al basso di *a*, rivolto in alto e chiuso dopo l'introduzione con un tappo. Siccome in tale caso non siamo in condizioni esattamente uguali alle precedenti poichè l'idrogeno ha una costante magnetica un po' diversa dell'aria, venne fatta pure una prova di confronto con cloruro manganoso e idrogeno, prova che sarà riferita pei sali di manganese. Ecco i dati ottenuti pei sali ferrosi.

	M ‰	C
Solfato ferroso	3,17	0,0566
Cloruro »	3,19	0,0569

Con sali complessi come ferrocianuro o ferricianuro di potassio la soluzione resta diamagnetica a qualunque concentrazione.

Col secondo però, in soluzione concentrata si ha un aumento della velocità della corrente di aria molto più debole che coll'acqua, ciò che indica che l'azione di questa è, almeno in parte, paralizzata In soluzione ammoniacale di sali ferrici, in presenza di acido citrico e tartarico si ha rispett. 2,90 e 2,98 ciò che in base ad altre mie esperienze (loc. cit.) era prevedibile.

Sali di manganese

	M ‰	C
Cloruro di manganese	2,59	0.0471
id. in corrente di H	2,47	0,0448
Bromuro di manganese	2,60	0,0473
Ioduro » »	2,62	0,0477
Nitrato » »	2,61	0,0475
Solfato » »	2,60	0,0473

Si osserva una differenza non trascurabile fra i dati ottenuti colla corrente di aria e di idrogeno. Riportando con lo stesso rapporto il solfato e cloruro ferroso alle condizioni in cui furono esaminati i sali ferrici (riferiti all'aria) si avrebbero cifre un pò più elevate e precisamente 3,32 e 3,34: ciò che accentua maggiormente la differenza fra sali ferrosi e ferrici.

Le soluzioni di manganati e permanganati restano diamagnetiche a qualsiasi concentrazione. Con allume manganico (Mn''' e Rb) non si possono ottenere dati costanti.

Sali cobalto

	M $^0/_{00}$	C
Cloruro di cobalto	3,78	0,0641
Bromuro	3,81	0,0646
Solfato	3,90	0.0661
Nitrato	3,78	0,0641

Soluzieni sature di cloruro di esamminacobalto e cianuro di cobaltiammonio sono altrettante diamagnetiche dell'acqua.

Sali di nichel

	M $^0/_{00}$	C
Cloruro di nichel	9,45	0.1610
Bromuro	9.52	0,1622
Ioduro	9,52	0,1622
Nitrato	9,45	0,1610
Solfato	9,40	0,1610

Sali di cromo

	M $^0/_{00}$	C
Solfato di cromo	6,75	0,1298
Nitrato	6,60	0.1268
Allume cromico	6,78	0.1303

Sali di rame

	M $^0/_{00}$	C
Cloruro di rame	30,83	0,4855
Solfato »	30,43	0,4792
Nitrato »	30,70	0,4834

Tutti questi dati mostrano la scarsa influenza dell'anione: qualche variazione non trascurabile si ha talora nei solfati, mentre che cloruri e nitrati sono concordanti.

Per controllare poi la presumibile scarsa influenza dei più comuni sali diamagnetici e degli acidi, cioè di quelle sostanze che più comunemente possono accompagnare i sali magnetici o possono venire aggiunte per separare questi fra loro, venne determinata la concentrazione alla quale si ha inattività qualora ai sali magnetici vengano aggiunti altri sali. All'uopo si prepararono soluzioni di sali magnetici addizionate della quantità di altri sali necessaria a raggiungere la concentrazione richiesta e poi si diluivano fino al punto voluto con soluzioni contenenti questi ultimi alla stessa concentrazione. La concentrazione è riferita ai sali anidri.

Ecco i dati ottenuti con sali di Fe e Mn addizionati delle sostanze indicate nella tavola.

		$FeCl_3$	$MnCl_2$
Solfato di potassio	5 %	2,90	2,61
Nitrato »	»	2,98	2,61
Cloruro »	»	2,98	2.59
Solfato di sodio	»	3,00	2,68
Cloruro di litio	5 %	2,94	2,60
» »	10 %	2,96	2 63
Nitrato ammonico	5 %	2,95	2,61
» »	10 %	2,95	2,61
Cloruro »	5 %	2,93	2,58
Solfato »	»	2,90	2,64
Nitrato di calcio	5 %	2.96	2,60
» »	10 %	2,98	2,64
Cloruro di bario	5 %	3,00	2,64
» di magnesio	»	2.98	2.62
Solfato di magnesio	»	2,99	2,64
Solfato di zinco	»	2,98	2.67
Solfato di cadmio	»	3,00	2,62
Cloruro di alluminio	5 %	2,88	2,63
» »	10 %	2,92	2,63
Allume	5 %	2,90	2,61
Acido cloridrico	»	2,93	2.58
» nitrico	»	2,85	2,64
» solforico	»	2.85	2,59
» fosforico	»	2,97	2,61

Come si vede le differenze sono assai piccole. Considerando che le soluzioni di cloruro ferrico e cloruro manganoso inattive contengono rispettivamente 0,82 % e 0.59 % di detti sali e che in generale una concentrazione del 5 % degli altri sali non porta che piccole differenze, si vede che solo nel caso di piccole quantità di elementi magnetici in presenza di un forte eccesso di sali diamagnetici si possono tenere dati inesatti. E anche in tal caso con separazioni sommarie e parziali sempre più semplici di quelle necessarie seguendo i comuni procedimenti, si potrà raggiungere l'obbiettivo come risulterà da vari esempi che esporremo.

Passando all'esecuzione pratica del metodo si tratta dunque, data una soluzione a titolo sconosciuto del metallo magnetico, di diluirla fino a rendere l'azione magnetica nulla: essendo a tale diluizione nota la concentrazione della soluzione è facile risalire a quella della soluzione primitiva tenendo conto della acqua aggiunta. Se la soluzione fosse inizialmente così diluità da essere diamagnetica allora si potrebbe concentrare tenendo conto della riduzione di volume o meglio aggiungere una soluzione a titolo noto dello stesso metallo magnetico, di concentrazione superiore a quella inattiva, fino a raggiungiere l'inattività.

Il trovare a tentativi il punto voluto è, come s'è detto, operazione bastantemente sollecita: se la soluzione da analizzarsi è in discreta quantità se nè può prendere una determinata frazione e cosi si può diluire più rapidamente perchè anche oltrepassando il punto si può procedere con altra frazione. Se si tratta di determinazioni molto esatte, specie di sali di ferro è bene eliminare in precedenza per la ragione vista, i solfati (dato che siano presenti in discreta quantità) aggiungendo quanto basta di cloruro di bario.

Se si tratta di soluzioni contenenti un solo elemento magnetico insieme ad altre sostanze la cui separazione non sia necessaria prima di precipitare il metallo nella forma voluta, allora il metodo magnetico non presenterà rilevanti vantaggi, per quanto sempre più rapido come s'è detto, di qualsiasi metodo gravimetrico e, pel ferro, anche dei volumetrici, dato il tempo che occorre per ridurre il ferro alla forma bivalente.

Ma invece rilevanti vantaggi si hanno nel caso che la precipitazione dell'elemento magnetico in una determinata forma debba essere necessariamente preceduta da separazioni più o meno lunghe.

Negli innumerevoli casi di separazione che si possono presentare si deve tenere presente questo: che ogni qual volta si ha un solo elemento magnetico in soluzione insieme a molti altri sali non magnetici esso può essere determinato separatamente senza separazione (a meno si tratti di piccolissime quantità in presenza di forte eccesso di detti sali) e in generale, se sono presenti diversi elementi magnetici, si può procedere semplicemente alla separazione di questi senza preoccuparsi degli altri che in detta separazione potranno accompagnare o l'uno o l'altro elemento magnetico. In certi casi vedremo che si possono determinare anche due elementi magnetici contemporaneamente presenti o almeno semplificare i procedimenti per la determinazione di ambedue.

Non tratterò tutti i casi possibili, ma sceglierò alcuni esempi più tipici. Parlando di sali di ferro s'intenderà sempre ch'essi siano nella forma ferrica.

Cromo, ferro o manganese in presenza di alluminio. — Nei primi due casi (cioè Cr e Fe in presenza di Al) si determina magneticamente Fe o Cr perchè i sali di alluminio hanno influenza trascurabile. Se è necessaria anche la determinazione dell'alluminio si precipita col cloruro ammonico e ammoniaca e pesato $F_2O_3 + Al_2O_3$ (o $Cr_2O_3 + Al_2O_3$) si deduce la quantità di alluminio per differenza. Se sono presenti elementi magnetici del 4° gruppo o forte eccesso di elementi diamagnetici dei gruppi successivi al 3° si procede in parte della soluzione alla precipitazione con cloruro ammonico e ammoniaca e sciolto il precipitato in ac. cloridrico diluito si determina magneticamente il ferro o il cromo: in altra parte di soluzione si determina il peso complessivo dei due ossidi.

Nel caso di manganese e alluminio si può applicare con vantaggio il metodo magnetico se interessa solo il manganese.

Le prove fatte con miscele di soluzioni a titolo noto hanno dato buoni risultati.

Ferro e cromo. — Il metodo che propongo per la determinazione di ferro e cromo presenti simultaneamente e che può servire anche per altri casi simili si basa sull'osservazione che mescolando a una soluzione inattiva p. es. di un sale ferrico, una soluzione inattiva di un sale cromico in qualsiasi rapporto la soluzione resta inattiva. Così dicasi mescolando due soluzioni inattive di due sali magnetici qualunque, a parte le piccole differenze causate alle volte

dalla presenza dell'ione SO_4. Ciò costituisce la prova indiretta cui accennavo da principio che in questi intervalli di concentrazione la suscettività di ciascun sale si può considerare proporzionale alla concentrazione. Certo che con grandissimo eccesso dell'uno sull'altro dei due sali si può avere qualche scarto: ma le stesse difficoltà in tal caso si riscontrano sui comuni metodi di separazione.

Nè in linea generale v'è da temere che dal coesistere di ioni diversi possono scomparire o generarsi proprietà non magnetiche. Già Lennau e Wright [1] e March [2] dimostrarono che la suscettività magnetica delle miscele di sali magnetici è proprietà additiva e inutilmente cercarono p. es. di riprodurre con miscele di sali di rame. alluminio e manganese il fenomeno delle leghe di Heusler.

Ciò posto suppongasi d'avere in soluzione sali ferrici e cromici e d'aver eliminato nel modo detto i solfati. Per ciò prenderemo per Fe e Cr le costanti d'inattività 2.94 e 6.60. Si diluisca (o si concentri se occorre) la soluzione fino ad avere inattività magnetica: in tal modo da un volume V arriveremo a V'. Su parte della soluzione così diluita si determina ponderalmente il peso di $Fe_2O_3+Cr_2O_3$: tale peso si riporta a 1000 di soluzione e sia allora p.

Allora indicando con x e y la quantità di Fe e Cr contenuta in 1000 parti della suddetta soluzione si ha

$$\begin{cases} 1{,}4301\,x + 1{,}4615\,y = p \\ \dfrac{x}{2{,}94} + \dfrac{y}{6{,}60} = 1 \end{cases}$$

in cui 1,4301 e 1,4615 sono i 2 coeff. per ridurre Fe e Cr in Fe_2O_3 e Cr_2O_3.

Risolvendo il sistema si ottiene la quantità di Fe e Cr esistenti in 1000 della soluzione inattiva: si riporta con una proporzione al volume V' e allora si sa la quantità di Fe e Cr esistente nel volume V della soluzione originale.

(1) Lennau e Wright. Phys. Rev. *24*, 246, 1907.
(2) March, Phys. Rev. *26*, 29, 1907.
(3) Ciò è necessario in analisi rigorose: del resto si hanno in qualsiasi caso buoni risultati prendendo per Fe Cr i dati medi 2,87 e 6,67 senza preoccuparsi che siano presenti o no solfati.

Applicazioni del metodo, fatte partendo da soluzioni titolate di ferro e cromo, mescolate in un determinato rapporto e poi analizzate come fossero sconosciute hanno dato buoni risultati.

Ferro, manganese, alluminio, PO_4. — Questa separazione è assai frequente. Si può utilizzare anzitutto il metodo all'acetato precipitando così Fe, Al e PO_4. Sciolto questo precipitato in HCl diluito il ferro si determina magneticamente senza che HCl e PO_4 pregiudichino l'esattezza della determinazione. Se però anche questi componenti interessano basta determinare per pesata $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + PO_4$, PO_4 coi noti metodi e Al_2O_3 per differenza. Nel filtrato poi si può determinare il manganese.

Questi metodi si possono applicare con vantaggio nell' analisi dei minerali di ferro e dei terreni. Negli uni e negli altri il ferro si trova in quantità sufficentemente elevata per escludere che gli altri composti diamagnetici portati in soluzione insieme ad esso possano causare errori. Il metodo volumetrico consistente nel ridurre tutti i sali di ferro a terrosi e poi nel titolare questi con permanganato è meno breve e facile di questo: infatti la riduzione richiede un certo tempo e speciali precauzioni e la preparazione della soluzione titolata di permanganato è un'operazione assai delicata.

Il metodo all'acetato può convenire anche nel caso che il ferro sia in presenza di cromo o di forti quantità di fosfati. ossalati precipitabili al 3° gruppo e interessi la sola determinazione del primo. Infatti il cromo va allontanato perchè magnetico: i fosfati, ossalati ecc. vanno allontanati se in fortissimo eccesso sulla quantità di ferro per quanto si disse a proposito della presenza di sostanze diamagnetiche.

Cromo e manganese. — Si potrebbero determinare con procedimento analogo a quello visto per Cr e Fe, diluendo cioè fino a inattività magnetica, precipitando con ammoniaca e carbonato ammonico e poi pesando $Cr_3O_3 + Mn_3O_4$.

Al solito se la soluzione si porta da *V* a *V'* per avere l'inattività e se *p* è il peso di $Cr_2 O_3 + Mn_3O_4$ in 1000 della soluzione inattiva, si ha, indicando con *x* e *y* la quantità di Cr e Mn in 1000 della soluzione inattiva

$$\begin{cases} 1{,}461\,x + 1{,}388\,y = p \\ \dfrac{x}{6{,}60} + \dfrac{y}{2{,}59} = p \end{cases}$$

Si passa poi da 1000 a V' e si ha così la quantità di Cr e di Mn contenute nel volume V della soluzione primitiva.

Nichel e cobalto. — E' noto che la separazione del nichel dal cobalto non è delle più facili, per quanto il metodo Tschugaeff-Brunck dia, in confronto dei precedenti, risultati ottimi e sia abbastanza rapido. Esso consiste nel determinare la quantità di Ni colla dimetilgliossima e la quantità complessiva di Ni e Co per elettrolisi: operazione facile e spedita la prima, un po' lunga e delicata la seconda.

Volendo procedere per via magnetica si potrebbe determinare la quantità complessiva di Ni e Co per via elettrolitica, in una porsione della soluzione resa inattiva per diluizione. Dopo di che, se p è il peso complessivo di Ni e Co in 1000 di soluz. inattiva si avrà, indicando con x e y le quantità di Ni e Co sullo stesso volume

$$\begin{cases} x + y = p \\ \frac{x}{9,45} + \frac{y}{3,78} = 1 \end{cases}$$

Si prosegue poi il calcolo nel modo solito. Questo metodo è stato provato varie volte con buon risultato, come del resto lasciava prevedere il fatto che soluzioni inattive di nichel e di cobalto mescolate assieme davano soluzioni perfettamente inattive.

Però considerando che il metodo elettrolitico di determinazione del Ni e Co assieme è più lungo e meno facile della determinazione del nichel colla dimetilgliossima credo più opportuno, dopo di aver stabilito la diluizione necessaria per raggiungere l'inattività nella miscela, di determinare nella soluzione inattiva il solo nichel colla dimetilgliossima. La quantità di Co in 1000 di soluz. inattiva (dalle quali poi si può col calcolo ottenere quella della soluzione primitiva) si deduce colla formola $\frac{9,45 - a}{9,45} . 3,78$ in cui a è la quantità di nichel per 1000 di soluzione inattiva.

Gli esempi dati costituiscono un'indicazione sufficente dei procedimenti da seguire anche in casi di separazioni più complicate, associando convenientemente i tipi di procedimenti veduti.

La maggior convenienza nell'uso del metodo magnetico si ha specialmente quando interessi di conoscere la quantità di elementi magnetici in presenza di altre sostanze che non interessino, ma può servire utilmente anche nel caso che tutti i componenti debbano es-

sere determinati. Puó capitare talora l'opportunità di tener conto che p. es. il Cr e Mn quando passano a far parte di anioni (CrO_4, MnO_4) perdono affatto le loro proprietà para-magnetiche; così dicasi per Fe, Ni e Co quando sono legati in complessi del tipo RX_6 o RX_4.

Per soluzioni diluitissime (p. es. per determinaz. di Mn in terreni ceneri ecc.) per stabilire in via approssimata il titolo si può vantaggiosamente sostituire ai metodi colorimetrici, un' opportuna applicazione del metodo qualitativo più volte citato. All'uopo si preparano soluzioni di confronto di diluizioni crescente colorandole con piccole quantità di materie coloranti. Poscia in un tubetto di 1|2 cm. di diametro si sovrappongono due strati uno della soluzione di confronto, l'altra di quella in esame, mettendo naturalmente sopra la più leggera. Per facilitare la sovrapposizione si versa sul primo strato una goccia di benzolo e su questa si fa cadere l'altra soluzione con un tubo affilato. Mettendo il tubo in modo che la superficie di separazione rasenti l'orlo inferiore o superiore dei poli, se la suscettività delle soluzioni è diversa si ottiene (quando si eccita il magnete) la solita bolla, se poco diversa un incurvamento, se uguale non avviene nulla.

Riassumendo, risulta, dalle ricerche esposte che il metodo magnetico può essere utilmente applicato in numerose analisi quantitative, specie nel caso in cui la separazione degli elementi magnetici dagli altri risulta laboriosa. Per praticarsi occorre un elettrocalamita capace di dare un campo dell'intensità da 15000 a 20000 gauss. istrumento questo non più inaccessibile ai laboratori chimici degli altri apparecchi di chimico fisica, ormai divenuti d'uso comune in tutti i laboratori; tanto più che, come ho accennato da principio, anche in altri campi, interessanti la chimica, le ricerche delle proprietà magnetiche delle sostanze e delle soluzioni promette di riuscire interessante e fruttuosa.

Pisa — Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico.

Punti di fusione degli elementi chimici, ed altre temperature fondamentali.

I punti di fusione degli elementi sono delle costanti fisiche di una straordinaria importanza sia per gli studi teorici che per le ricerche pratiche.

I dati che se ne trovano nei comuni trattati e nelle raccolte di tabelle oltre che non completi sono spesso errati, pel fatto che, in generale, si usa riportare senza critica i risultati di antiche determinazioni che, buone pei loro tempi, hanno trovato accettazione indiscussa nella letteratura scientifica, ma ormai non son più sostenibili di fronte ai risultati delle ricerche recenti, che sono stati ottenuti con materiale assai più puro (specialmente per quanto riguarda i metalli più refrattarii) e usufruendo di tutti i perfezionamenti che gli studi di questi ultimi anni hanno portato nella termometria di di precisione (e anzitutto l'uso dei pirometri ottici per le temperature elevate).

Crediamo quindi di fare cosa gradita ai nostri lettori riproducendo una tabella, pubblicata recentemente dal Bureau of Standards degli Stati Uniti di America, [1] dove si trovan raccolti tutti i dati più attendibili sull'argomento.

Riportiamo pure una seconda tabella, pure dovuta al Bureau of Standards, dove sono notate altre temperature fisse che possono essere utili per verificare termometri, tarare pinze termoelettriche, preparare bagni a temperatura costante: ecc.

Dette tabelle sono precedute dal seguente commento:

« Sono stampati in grassetto i nomi degli elementi i cui punti di fusione vengono usati dal Bureau of Standards come temperature fondamentali per la calilbrazione di termometri e pirometri. Gli altri valori sono stati fissati dopo un accurato esame di tutti i dati disponibili.

« Per quanto si poteva, tutti i valori, e specialmente le temperature fondamentali, sono stati ridotti a una scala comune, la scala termodinamica. Nel caso di temperature molto elevate, per le quali si usino i pirometri ottici, si hanno valori corrispondenti assai esat-

[1] Circular N. 35, 2d edition (1 gennaio 1915).

tamente a questa scala se si ponga $C_2 = 14500$ nella formula che, secondo la legge del Wien collega la intensità I della luce monocromatica di lunghezza di onda λ colla temperatura assoluta T. [1]

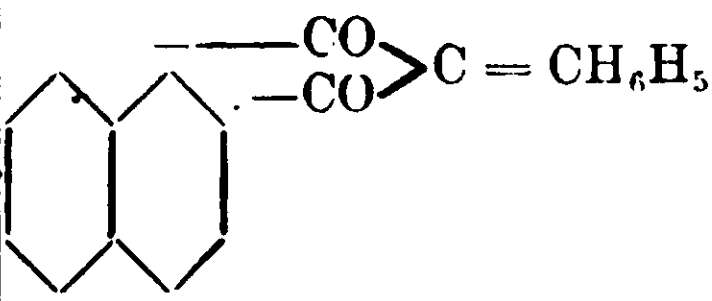
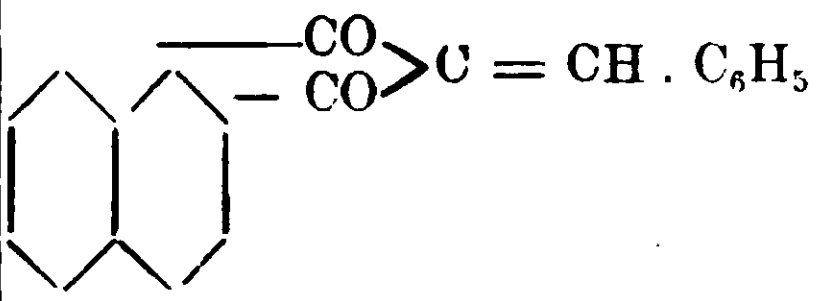
$$\log \frac{I}{I_1} = \frac{C_2}{\lambda} . \log e . \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T} \right).$$

« In generale, eccettuato il caso di calcoli specialmente accurati, la scala termodinamica coincide con quella dei soliti termometri a gas.

« Alcuni dei valori a temperatura elevata sono assai incerti. Così, mentre il punto di fusione del platino è accertato a meno di 5° C, quello del tungsteno è incerto per 1000° C, o più.

« Le temperature sono per lo più arrotondate a gradi interi ».

Punti di fusione degli elementi chimici.

lemento	C°	Elemento	C°	Elemento	C°
lio	< — 271	**Cadmio**	320,9	Cromo	1520
drogeno	— 259	**Piombo**	327,4	**Ferro**	1530
eon	— 253 ?	**Zinco**	419,4	**Palladio**	1549
Fluoro	— 223	Tellurio	452	Zirconio	1700 ?
ssigeno	— 218	**Antimonio**	630,0	Niobio	1700 ?
Azoto	— 210	Cerio	640	Torio	> 1700, < Pt
rgon	— 188	Magnesio	651	Vanadio	1720
Krypton	— 169	**Alluminio**	658,7	**Platino**	1755
Xenon	— 140	Radio	700	Itterbio	?
Cloro	— 101,5	Calcio	810	Titanio	1800
ercurio	— 38,9	Lantanio	810 ?	Uranio	< 1850
romo	— 7,3	Stronzio	> Ca, < Ba ?	Rodio	1950
esio	+ 26	Neodimio	840 ?	Boro	2000-2500 ?
Gallio	30	Arsenico	850 ?	Iridio	2350 ?
ubidio	38	Bario	850	Rutenio	2450 ?
Fosforo	44	Praseodimio	940 ?	Molibdeno	2500 ?
Potassio	62,3	Germanio	958	Osmio	2700 ?
odio	97,5	**Argento**	960,5	Tantalio	2850
Iodio	113,5	**Oro**	1063,0	**Tungsteno**	3000
	S_I 112,8	**Rame**	1083,0	Carbonio	> 3600
Solfo	S_{II} 119,2	Manganese	1260		per p = 1 At
	S_{III} 106,2	Samario	1300-1400		
Indio	155	Berillio	1350 ?		
Litio	186	Scandio	?		
Selenio	217-220	Silicio	1420		
Stagno	231,9	Nikel	1452		
Bismuto	271	Cobalto	1480		
Tallio	302	Yttrio	1490		

[1] Log rappresenta gli ordinari logaritmi decimali.

Altre temperature fondamentali.

Sostanza	Fenomeno	C°	Valore alla pressione *p* (*p* in mm. di Hg)
Ossigeno	Ebolizione	-183,0	$C^0 = -183{,}0 + 0{,}01258\,(p - 760) - 0{,}0000079\,(p - 760)^2$
Biossido di Carbonio	Solidificazione in secco a un liquido inerte	- 78,5	$C^0 = -78{,}5 + 0{,}017\,(p - 760)$
Solfato di Sodio $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Trasformazione in sale anidro e soluzione satura	32,384	
Acqua	Ebollizione	100	$C^0 = 100 + 0{,}03670\,(p - 760) - 0{,}00002046\,(p - 760)^2$
Naftalina	»	217,96	$C^0 = 217{,}96 + 0{,}058\,(p - 760)$
Benzofenone	»	305,9	$C^0 = 305{,}9 + 0{,}063\,(p - 760)$
Solfo	»	444,6	$C^0 = 444{,}6 + 0{,}0908\,(p - 760) - 0{,}000047\,(p - 760)^2$
Ag_3Cu_2	Solidificazione eutettica	779	
Cloruro di Sodio	Solidificazione	801	

ERRATA-CORRIGE.

(relativa alla nota di F. Noto del fasc. 2° di questo volume)

Pag.	*Rigo*	*invece di*	*leggere*
126	2	dichetoidindrene	dichetoidrindene
126	9	1-3 naftindandione	1-2 naftindandione
126	10	dichetoidindrone	dichetoidrindene
128	1	lunghi aghi	lunghi aghi gialli
128	6	$C_{12}H_8O_2$	$C_{13}H_8O_2$
128	24	gr. 1-2naftindandione	gr. due dell'1-2 naftindandione
129	14	$\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO}{-CO}>C = CH_6H_5$	$\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO}{-CO}>C = CH \, . \, C_6H_5$
129	31	dell'1-2 naftindanione	deil'1-2 naftindandione

Responsabile **Emanuele Paternò**

Roma - Tipografia Editrice « Italia », via Ripetta 39.

INDICE DEGLI AUTORI

Le lettere *a* e *b* Indicano le parti I e II del Voi XLV

A

B

C

*

D

E

F

G

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

V

INDICE DELLE MATERIE

Le lettere *a* e *b* iudicano le parti I e II del voi. XLV

A

B

G

I

L

M

N

O

P

R

S

T